

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 03.03.02 «Физика»
Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Исследование изменения структурно-фазового состояния соединений на основе Ti-Cr-V при гибридном диспергировании.

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б61	Чэнь Минсо		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Сыртанов Максим Сергеевич	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОГСН ШБИП	Киселева Елена Станиславовна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Мезенцева Ирина Леонидовна	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	Д.Т.Н.		

Томск – 2020 г

Запланированные результаты обучения по программе

Код результата	Результат обучения (выпускник способен)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P1	Использовать основные этапы и закономерности исторического развития общества, основы философских, экономических, правовых знаний для формирования мировоззренческой, гражданской позиций и использования в различных сферах жизнедеятельности	Требования ФГОСЗ+ (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОК-4)
P2	К самоорганизации и самообразованию, работать в коллективе, к коммуникации в устной и письменной формах, в том числе на иностранном языке, толерантно воспринимать социальные, этические и культурные различия, использовать методы и средства физической культуры, приёмы первой помощи и методы защиты в условиях ЧС.	Требования ФГОСЗ+ (ОК-5, ОК-6, ОК-7, ОК-8, ОК-9)
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>		
P3	Использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, современные концепции и ограничения естественных наук, использовать фундаментальные знания разделов общей и теоретической физики, математики для создания моделей и решения типовых профессиональных задач, в том числе с использованием знаний профессионального иностранного языка.	Требования ФГОСЗ+ (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-7)
P4	Понимать сущность и значение информации, соблюдать основные требования информационной безопасности, использовать методы, способы, средства получения и хранения информации, решать стандартные задачи на основе информационной и библиографической культуры.	Требования ФГОСЗ+ (ОПК-4, ОПК-5, ОПК-6)
P5	Получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах, критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности.	Требования ФГОСЗ+ (ОПК-8, ОПК-9)
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	<u>Научно-исследовательская деятельность</u> Проводить научные теоретические и экспериментальные исследования в областях: материаловедения, атомной и ядерной физики, водородной энергетики, физики плазмы с помощью современной приборной базы с использованием специализированных знаний физики и освоенных профильных дисциплин.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-1, ПК-2)
P7	<u>Научно-инновационная деятельность</u> Применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований, а также профессиональные знания и умения в результате освоения профильных дисциплин для проведения физических исследований в инновационных областях науки, используя современные методы обработки, анализа и синтеза информации.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-3, ПК-4, ПК-5)
P8	<u>Организационно-управленческая</u> Использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований, участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме, понимать и применять на практике	Требования ФГОСЗ+ (ПК-6, ПК-7, ПК-8)

	методы управления в сфере природопользования	
Р9	<u>Педагогически-просветительская</u> Проектировать, организовывать, анализировать педагогическую деятельность, владеть последовательностью изложения материала с использованием междисциплинарных связей физики с другими дисциплинами, участвовать в информационно-образовательных мероприятиях по пропаганде и распространению научных знаний	Требования ФГОСЗ+ (ПК-9)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 03.03.02 «Физика»
Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
Лидер А.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
150Б61	Чэнь Минсо

Тема работы:

Исследование изменения структурно-фазового состояния соединений на основе Ti-Cr-V при гидридном диспергировании.

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</p>	<p>Исходные материалы – порошки титана , хрома и ванадия чистоты 99%, условия синтеза стехиометрического состава интерметаллического соединения TiCrV, установка плавление в плазме аномального тлеющего разряда «КВО», установка электронно-лучевой плавки ЭЛУ-5, автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller LPB.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</p>	<p>– Аналитический обзор литературы по проблеме хранения водорода, сплавам-накопителям водорода, методам получения интерметаллических соединений. – Подготовка материалов для синтеза интерметаллического соединения TiCrV. – Получение TiCrV методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно- лучевой плавки – Исследование структурно-фазовых состояний и морфологических особенностей полученного сплава TiCrV.</p>

	<ul style="list-style-type: none"> – Социальная ответственность. – Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. – Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <p>Заключение</p>
--	--

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Мезенцева Ирина Леонидовна
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Киселева Елена Станиславовна

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Сыртанов Максим Сергеевич	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б61	Чэнь Минсо		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа 150Б61		ФИО Чэнь Минсо	
Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение школы (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавриат	Направление	Физика 03.03.02
Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:			
1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих		Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска. Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ	
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов		30% премии; 20% надбавки; 16% накладные расходы; 30% районный коэффициент.	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования		Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды – 30,2 %	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:			
1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения		Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований		Формирование плана и графика разработки: - определение структуры работ; - определение трудоемкости работ; - разработка графика Гантта. Формирование бюджета затрат на научное исследование: - материальные затраты; - амортизационные отчисления; - заработная плата; - отчисления на социальные цели; - накладные расходы.	
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования		Определение ресурсной, финансовой, экономической составляющей	
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):			
1. Оценка конкурентоспособности технических решений 2. Матрица SWOT 3. Альтернативы проведения НИИ 4. График проведения и бюджет НИИ 5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИИ			

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику				
Задание выдал консультант:				
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОГСН ШБИП	Киселева Елена Станиславовна	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б61	Чэнь Минсо		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
150Б61	Чэнь Минсо

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Физика 03.03.02

Тема ВКР:

Установление закономерностей изменения структурно-фазового состояния соединений TiCrV при гидридном диспергировании	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Сплав TiCrV имеет структуру твердого раствора ОЦК, и его емкость хранения водорода больше, чем у интерметаллических сплавов.</p> <p>Сплав TiCrV может быть использован в материалах для хранения водорода.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> — специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; — организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>По данной теме рассматриваются законодательный и нормативные документы:</p> <ul style="list-style-type: none"> - инструкция № 2-25 по охране труда при выполнении работ на установке Gas Reaction Controller; - инструкция № 2-14 по охране труда при работе с электрооборудованием напряжением до 1000 В; - инструкция № 2-07 по охране труда при работе с баллонами, работающими под давлением. <p>Документы по воздействию ПЭВМ:</p> <ul style="list-style-type: none"> - инструкция № 2-08 по охране труда при работе с ПЭВМ и ВДТ; - СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. <p>Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организация работы;</p> <ul style="list-style-type: none"> - ГОСТ Р 50948-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности; - ГОСТ Р 50949-01. Средства отображения информации индивидуального пользования. Методы измерений и оценки эргономических параметров и параметров безопасности; - ГОСТ Р 50923-96. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения. <p>Микроклимат:</p> <ul style="list-style-type: none"> - ГОСТ 12.1.005 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны; СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
2. Производственная безопасность:	1. Превышение уровня шума;

2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	2.Отклонение показателей микроклимата; 3.Повышенный уровень электромагнитных излучений; 4.Недостаточная освещенность рабочей зоны; 5.Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека;
3. Экологическая безопасность:	Охрана окружающей среды: в процессе TiCrV подготовки необходим отдельный сбор мусора с целью дальнейшей переработки.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Защита в чрезвычайных ситуациях: Утечка газа из баллона; Возникновение возгорания;

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ООД	Мезенцева И.Л.	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б61	Чэнь Минсо		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Уровень образования бакалавриат

Направление подготовки 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

Период выполнения _____

Форма представления работы:

бакалаврская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.02.2020	Аналитический обзор литературы	15
01.03.2020	Подготовка образцов соединений сплава TiCrV	15
25.03.2020	Гидрирование образцов и дегидрирование образцов соединения сплава TiCrV	20
15.04.2020	Анализ результатов	15
01.05.2020	Социальная ответственность	15
16.05.2020	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
25.05.2020	Заключение	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Сыртанов М.С.	К.Т.Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	Д.Т.Н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 91с., 21 рисунков, 19 таблица, 63 источников.

Ключевые слова: интерметаллическое соединение, сплав-накопитель водорода, сорбционная емкость, плавление в плазме аномального тлеющего разряда, электронно-лучевая плавка, процесс гидрирования дегидрирования.

Объектом исследования является интерметаллическое соединение TiCrV.

Таким образом, целью настоящей работы является установление закономерностей изменения структурно-фазового состояния соединений TiCrV при гидридном диспергировании.

В процессе исследования проводился аналитический обзор литератур, подготовка смеси порошков, плавления в плазме аномального тлеющего разряда, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

В результате исследования получены сплавы стехиометрического состава TiCrV со структурным типом ОЦК при плавлении в плазме аномального тлеющего разряда. Результаты показали изменения структурно-фазового состояния материалов-накопителей водорода на основе TiCrV в процессах гидридного диспергирования и циклических процессах сорбции/десорбции водорода.

Область применения: полученные сплавы могут быть использоваться в качестве материалов-накопителей водорода.

Оглавление

РЕФЕРАТ.....	10
Введение.....	13
Глава 1. Литературный обзор.....	15
1.1 Методы хранения и транспортировки водорода.....	15
1.2 Сплавы-накопители водорода.....	17
1.2.1 Взаимодействие металлических материалов-накопителей с водородом.....	17
1.2.2 Классификация сплавов-накопителей водорода.....	20
1.3 Методы получения интерметаллических соединений TiCrV.....	25
1.3.1 вакуумная дуговая переплавка.....	25
1.3.2 Механическое легирование.....	28
1.3.3 Индукционный нагрев.....	29
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	31
2.1 Материалы.....	31
2.2 Электронно-лучевая плавка.....	31
2.3 Рентгеновская дифрактометрия.....	31
2.4 Сканирующая электронная микроскопия.....	33
2.5 Насыщение в газовой атмосфере.....	34
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	36
3.1. Особенности исходных материалов.....	36
3.2. Структурно-фазовое состояние сплава после сплавления.....	42
3.3. Структурно-фазовое состояние сплава после гидридного диспергирования.....	44
3.4. Структурно-фазовое состояние сплава после циклического наводороживания.....	46
Глава 4. Социальная ответственность.....	49
Введение.....	49
4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	49
4.2 Производственная безопасность.....	50
4.3 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	52
4.3.1 Превышение уровня шума.....	52
4.3.2 Отклонение показателей микроклимата.....	52
4.3.3 Повышенный уровень электромагнитных излучений.....	54
4.3.4 Недостаточная освещенность рабочей зоны.....	55
4.3.5 Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека.....	59
4.3.6 Наличие взрывоопасных и воспламеняющихся веществ.....	60
4.4 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя.....	61
4.5 Экологическая безопасность.....	61
4.6 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	62
Выводы по разделу.....	64
Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	64
5.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	65

5.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	66
5.3 Диаграмма Исикавы.....	67
5.4 SWOT-анализ.....	69
5.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	71
5.6 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	73
5.7 Инициация проекта.....	73
5.8 Разработка графика проведения научного исследования.....	75
5.9 Бюджет исследования.....	76
5.10 Определение ресурсоэффективности проекта.....	80
Заключение.....	83
Список литературы.....	85

Введение

Водород является чистым, мало загрязняющим, возобновляемым источником энергии [1–3]. Считается, что использование водорода, призвано заменить истощающиеся виды топлива и безопасно для окружающей среды. С точки зрения применения, хранение водорода является одним из ключевых факторов водородной энергетики. Существуют различные способы хранения водорода [4], включая жидкий водород при низкой температуре, сжатый газ под высоким давлением и твердое хранение в виде гидридов различных металлов и сплавов. Из указанных методов гидриды металлов и сплавов в последнее время привлекают большое внимание из-за их малого объема, низкого равновесного давления и высокой безопасности.

Хранение водорода в виде сплава является более эффективным и безопасным по сравнению со способом сжатия водорода под высоким давлением. Такое же количество водорода при поглощении в сплаве занимает только одну тысячную часть объема по сравнению с тем, когда он находится в газообразном состоянии. С точки зрения безопасности, когда водород случайно вытекает из сплава для хранения водорода, дальнейшая скорость выделения водорода будет уменьшаться из-за снижения температуры. Поэтому они долгое время использовались в автомобилях, ЗС электронике и в Ni-H батареях [5-7]. Использование гидридов металлов и сплавов является привлекательным также и в их потенциальном применении в топливных элементах. Одним из эффективных способов хранения и транспортировки водорода является использование сплава для хранения водорода, потому что объемная плотность водорода выше, чем у жидкого или твердого водорода.

Однако имеющиеся в настоящее время сплавы, в основном типа AB_5 или AB_2 на основе редкоземельных элементов, могут удовлетворять только Ni-H батареям, но недостаточно велики по поглощающей способности (1 мас.%) для удовлетворения требований использования топливных элементов [8,9]. Поэтому очень полезно разработать новую серию, которая имеет эффективное количество хранения 2 мас.% или более. Таким требованиям могут

удовлетворять сплавы на основе Ti–Cr–V, поскольку теоретически сорбционная емкость по водороду у них больше в 2 раза [10,11]. Эти сплавы состоят из двух фаз: основной фазы твердого раствора на основе V со структурой ОЦК и второй фазы в виде фазы Лавеса. [12–15]. Для выявления механизмов падения сорбционной емкости материалов накопителей водорода на основе сплавов Ti–Cr–V необходимо комплексное исследование изменений структурно-фазового состояния в процессе наводороживания.

Таким образом, **целью** настоящей работы является установление закономерностей изменения структурно-фазового состояния соединений TiCrV при гидридном диспергировании.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) синтезировать интерметаллическое соединение со стехиометрическим составом близким к TiCrV;
- 2) подобрать оптимальный состав с высокой сорбционной емкостью;
- 3) выявить особенности изменения структурно-фазового состояния в процессах гидридного диспергирования и гидрирования.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Методы хранения и транспортировки водорода

В различных областях применения водорода выдвигаются различные требования к его системам хранения. Аэрокосмическая техника требует низкой общей массы системы хранения, соответственно, высокого массового содержания хранимого водорода. Для малого транспорта пригоднее использовать системы хранения водорода с небольшим объемом контейнера, т.е. с высокой объемной плотностью водорода. Для стационарного хранения (водородных заправочных станций) эти требования менее важны [18].

К настоящему времени методы хранения водорода можно разделить на физические, химические и адсорбционные. Физические методы включают хранение водорода в виде криогенной жидкости или сжатого газа. К химическим относятся методы, когда водород компактно «упакован» в материале хранения. Адсорбированные методы основаны на использовании адсорбентов, таких как цеолиты, углеродные материалы. Следует отметить, что традиционными методами хранения и транспортировки водорода являются физические методы. Остальные относятся к перспективным методам, и все еще находятся на стадии технологических разработок или мелкомасштабного промышленного производства.

Все существующие методы хранения водорода имеют собственные достоинства и недостатки. При их сравнении часто используют следующие характеристики [16-19]: объемная плотность хранения водорода (кг/м^3), массовая плотность водорода (масс.%), условия поглощения-выделения водорода аккумулятором (температуру, давление), чувствительность к окружающей среде, циклическую устойчивость (максимальное количество циклов перезарядки, при которых сохраняются приемлемые параметры аккумулятора) и стоимость метода хранения.

В таблице 1.1 приведено сравнение существующих методов хранения водорода.

Таблица 1.1 – Методы хранения водорода [16-19]

Метод	Преимущества	Недостатки
Хранение водорода в виде сжатого газа под высоким давлением (Т~300 К, Р ~ 15 — 70 МПа)	Относительно простая технология, отсутствие энергозатрат на выдачу газа, относительно невысокая стоимость	Низкая объемная плотность (10 кг/м ³ при 15 МПа), проблема взрывоопасности, утечка газа, водородная коррозия материалов
Хранение жидкого водорода в криогенных системах (Т~20 К, Р ≤ 1,3 МПа)	Доступная технология, высокая объемная (до 70 кг/м ³) массовая плотность (> 20 масс. %)	Высокие энергозатраты на сжижение водорода, значительные потери водорода из-за его испарения
Хранение водорода в цеолитах, металлоорганических каркасах	Низкая стоимость, возможность многократного использования	Низкая сорбционная емкость при комнатной температуре (0,3 — 1 масс. %, 2 МПа), увеличение емкости только при пониженных температурах (1,8 — 4,5 масс.%)
Хранение водорода в углеродных наноматериалах	Высокая сорбционная емкость (8 — 13 масс.% при Т~70 К, Р~5 МПа), безопасность	Производство углеродных наноматериалов недостаточно обработано, низкая температура сорбции водорода, отсутствие достоверных результатов

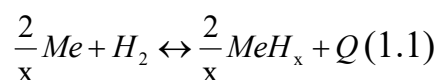
Хранение водорода в химически связанном состоянии (в виде аммиака, метанола и др.)	Высокая объемная и массовая плотность (17,7 масс.% для аммиака)	Высокая температура выделения водорода (500 — 900°С), трудность многократного использования
Хранение водорода в гидридах металлов, интерметаллических соединений	Высокая объемная плотность (90 — 100 кг/м ³), широкий рабочий диапазон давлений и температур, безопасность	Относительно низкая массовая плотность, высокая стоимость некоторых металлов

Таким образом, несмотря на относительно низкую массовую плотность, благодаря высокой компактности и безопасности, а также широкому рабочему диапазону давлений и температур, металлогидридный метод способен стать серьезным конкурентом с традиционными методами, особенно для применения к мобильным системам хранения и транспортировки водорода.

1.2 Сплавы-накопители водорода

1.2.1 Взаимодействие металлических материалов-накопителей с водородом

Общий вид реакции образования и разложения гидридов можно записать следующим образом [18]:



где Me — металл (элемент, сплав или интерметаллическое соединение), MeH_x — его гидрид.

Прямая реакция идет с выделением теплоты, а обратная реакция — с поглощением. Управление направлением и скоростью реакции можно осуществлять путем изменения температуры и давления. При увеличении

давления газообразного водорода и понижением температуры, равновесие реакции смещается в сторону образования гидроида. Наоборот, когда давление уменьшается и температура повышается, равновесие реакции смещается в сторону разложения гидроида.

Процесс поглощения водорода по реакции (1.1) протекает при участии следующих стадий [18-20]:

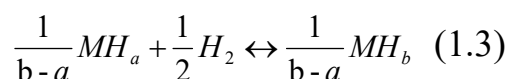
- перенос молекул водорода на поверхность материала (массоперенос водорода в газовой среде),
- физическая адсорбция молекул водорода на поверхности металла,
- диссоциация адсорбированных молекул H_2 на атомы активных центров металла,
- диффузия атомов водорода в объеме материала с образованием в нем твердого раствора внедрения (α -фаза),
- упорядочение твердого раствора внедрения после его перенасыщения водородом с образованием гидроида (β -фазы).

На рисунке 1.1а приведены типичные изотермы «давление-состав» абсорбции водорода, которые имеют три характерных участка. Начальный крутой подъем соответствует образованию α -фазы. В α -фазе концентрация водорода не велика и кристаллическая решетка сохраняется. Образование α -фазы приводит к небольшому (до 5 %) увеличению объема исходной структуры. В этой области имеет место закон Генри-Сивертса:

$$C = k(T)\sqrt{P} \quad (1.2)$$

где C – концентрация водорода, P – давление газообразного водорода, k – коэффициент, зависящий от температуры T .

После достижения некоторого верхнего предела концентрации водорода a в насыщенном твердом растворе, дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием β -фазы с концентрацией водорода $b > a$, исходя из этого реакция (1.1) приобретает вид:



Согласно закону фазы Гиббса процесс (1.3) достигает равновесия при постоянном давлении десорбции водорода (P_d), что объясняет появление плато на изотерме «давление – концентрация». Давление плато является важным параметром для оценки перспективы того или иного материала. Целесообразно, чтобы материал имел протяженное плато с давлением, близким к атмосферному. Температурная зависимость давления плато описывается известным соотношением Вант-Гоффа:

$$\ln P_d = -\Delta \frac{S^0}{R} + \Delta \frac{H^0}{RT} \quad (1.4)$$

где ΔS^0 и ΔH^0 – изменения энтропии и энтальпии образования гидрида, пересчитанные на 1 моль газообразного водорода.

Как видно из формулы (1.4), зависимость $\ln P_d(1/T)$ представляет собой прямую линию с наклоном, пропорциональным ΔH^0 , отсекающую на оси давления (при $1/T = 0$) отрезок, пропорциональный значению ΔS^0 (рис. 1.1б).

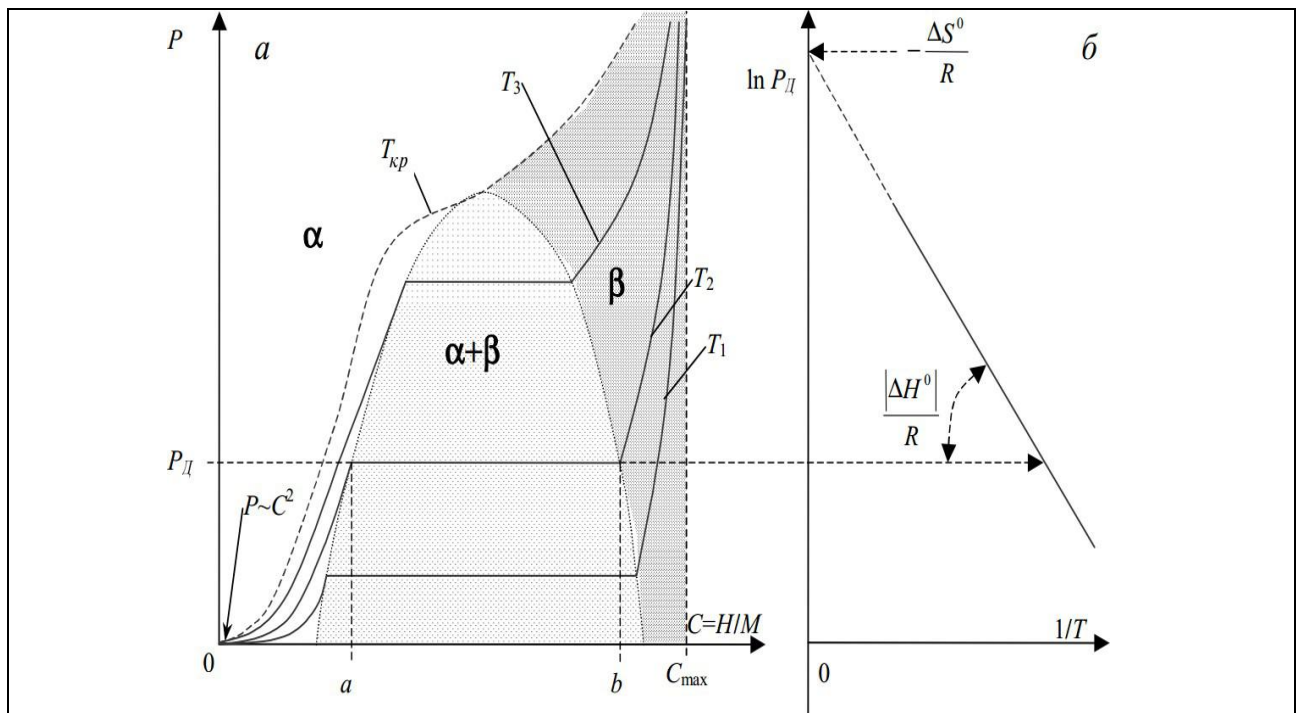


Рисунок 1.1 – РСТ-диаграмма системы «металл-водород» [18]: а – изотермы «давление-концентрация» при температурах $T_1 < T_2 < T_3 < T_{кр}$; б – температурная зависимость давления десорбции.

После полного перехода твердого раствора в гидрид дальнейшее поглощение водорода сопровождается образованием твердого раствора в β -фазе.

Этот участок характеризуется увеличением равновесной концентрации водорода с ростом давления. В этом случае концентрация водорода приближается к верхнему пределу C_{\max} .

Пределы концентрации (a, b) существования двухфазной ($\alpha + \beta$) области плато давления зависят от температуры. При повышении температуры они приближаются и сжимаются до одной точки, когда температура достигает некоторого критического значения $T_{\text{кр}}$. В этом случае плато вырождается в точки перегиба изотермы, и выше критической температуры водород в металле существует только в форме α -фазы.

Под сорбционной емкостью сплавы-накопители водорода часто понимается максимальное количество водорода, которое материал может поглотить в конкретных условиях. В литературе сорбционная емкость сплавы-накопители водорода может измеряться в масс.%, или в Н/М, т.е. количества водорода на формульную единицу. Для практического применения, не менее важной является эффективная емкость, которая представляет собой разницу между сорбированным и десорбированным количеством водорода [20].

Свойства сплавы-накопители водорода улучшаются при дополнительной специальной обработке, которая носит названия активация [20]. Во многих случаях, без предварительной активирующей обработки материал не может поглощать водород. Проблема заключается в том, что на поверхности сплавы-накопители водорода часто образуются оксиды и другие соединения, которые препятствуют сорбции водорода. Активирующая обработка часто состоит в нагреве при достаточно высокой температуре за определенное время или в высоком вакууме, или в чистом водороде. Причем, процедура может повторяться несколько раз.

1.2.2 Классификация сплавов-накопителей водорода

К сплавам для хранения водорода предъявляются следующим требованиям [18-22]:

- а) обратимость взаимодействия с водородом при комнатной температуре или относительно низких температурах при давлениях, близких к атмосферным;
- б) большая сорбционная емкость;
- в) плато давления должно быть максимально длинным;
- г) выделить максимум поглощенного водорода при десорбции;
- д) активация в течение короткого времени и небольших температурах и давлениях;
- е) низкая чувствительностью к газовым примесям (O_2 , CO , H_2O и др.), которые часто присутствуют в водороде;
- ж) высокая циклическая стабильность, т.е. способность сохранять рабочие характеристики при многократном циклировании процессов сорбции-десорбции водорода.
- и) низкая стоимость материала-накопителя.

По разным причинам чистые металлы не подходят в качестве материалов для хранения водорода. К примеру, магний, титан и ванадий, могут образовать с водородом гидриды MgH_2 (7,6 масс.%), TiH_2 (4 масс. %) и VH_2 (3,8 масс. %), соответственно. Гидридные фазы MgH_2 и TiH_2 являются стабильными, для диссоциации которых требует очень высокая температура, что непригодно для практического применения. Ванадий может поглощать и выделять водород при низких температурах, но стоимость материала слишком высока. Поэтому ванадий часто используется для частичного замещения основных компонентов сплавов [20, 21].

Улучшение многих свойств наблюдается у ряда сплавов на их основе, которые, как правило, состоят из металлов, образующих стабильные гидриды (Mg , Ti , Zr , Nb , редкоземельные элементы и др.), и металлов, используемых в качестве катализатора химических реакций (Cr , Fe , Mn , Co , Ni , Cu и др.). Разработанные на сегодняшний день сплавы-накопители водорода принято делить на следующие группы [16-21]:

- а) сплавы на основе циркония;
- б) сплавы на основе магния;

г) сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ);

б) сплавы на основе титана;

д) сплавы на основе других металлов и сплавов.

Кроме того, сплавы-накопители водорода также классифицируются по типу интерметаллидов, на которых они основаны. По этому признаку, имеются сплавы-накопители водорода типов AB_5 , AB , AB_2 , AB_3 и др. В таблице 1.2 приведены эксплуатационные характеристики некоторых материалов и соответствующая сорбционная емкость для хранения водорода.

Таблица 1.2 – Гидридообразующие материалы для хранения водорода [22].

Материал	Рабочий интервал		Содержание водорода, масс.%
	T, °C	P, атм.	
Mg	300-400	1-10	7.6
V	0-200	1-200	3.8
Ti	500-600	1-10	4.0
AB_5 : A – La, Mn, Y, Ca. B – Ni, Al, Co, Sn.	0-200	0.1-150	1.2-1.5
AB_2 : A – Ti, Zr. B – Cr, Mn, Fe, V	-70-150	0.1-250	1.5-3.6
AB : A – Ti, Zr. B – Fe, Ni.	0-150	1-100	1.7-2.0
A_2B : A – Mg. B – Ni, Cu.	200-300	1-100	2.5-3.7
Mg – Ni – РЗМ	250-400	1-10	4-7
V – Cr – Mn	0-200	1-150	1.8-3.7
Ti – Al – Ni	200-600	1-10	3-5

Как уже говорилось, магний может поглощать большое количество водорода, образуя гидридную фазу MgH_2 , соответствующую емкости 7,6 масс.%. Данный гидрид является стабильным и имеет высокую температуру диссоциации (300 °C при атмосферном давлении). К недостаткам магния также следует отметить медленную кинетику взаимодействия с водородом, низкую циклическую стабильность и высокую чувствительность к кислороду [25-27].

Несмотря на перечисленные недостатки, благодаря высокой сорбционной емкости магний сохраняет интерес как перспективный материал-накопитель водорода. В настоящее время активно проводятся исследования, направленные на улучшение свойств магния при взаимодействии с водородом. Большинство этих работ заключается в добавке к магнию различных элементов и получении нанокристаллических структур [28-31]. Результаты этих работ показывают улучшение кинетики сорбции-десорбции водорода, однако, температура, при которой происходит обратимое взаимодействие, остается высокой. Авторам работ [32] удалось снизить температуру реакции до 250 °C, добавляя к магнию ZrCrCo . Однако, сорбционная емкость при этом снизилась до 3,5 масс %, а кинетика реакции не лучше, по сравнению с чистым магнием.

Сплавы-накопители водорода на основе РЗМ базируются на интерметаллидах типа AB_5 (А – РЗМ; В – Fe, Co, Ni и др.). Наиболее число работ посвящено изучению СНВ на основе интерметаллида LaNi_5 . Материалы данной группы обычно образуют гидриды с равновесным давлением диссоциации, близким к атмосферному и при температурах до 100 °C. Другим привлекательным свойствам сплавов этого типа являются малый гистерезис, малая чувствительность к загрязнению водорода газовыми примесями и легкая активация. Несмотря на перечисленные преимущества, максимальная сорбционная емкость таких сплавов не превышает 1,5 масс.%. К недостаткам сплавов-накопителей водорода данного типа также следует отнести их высокую стоимость в связи с использованием дорогостоящего лантана. Для снижения стоимости, лантан заменяют мишметаллом (Mm), в котором содержится 25-35 % La, 40-50% Ce, 4-15 % Pr, 4-15 % Nd, 1-7 % Sm + Gd и некоторых примесей

(Fe, Si, Mg, Al). В настоящее время продолжаются интенсивные исследования, направленные на повышение сорбционной емкости этих материалов [24,33-35].

Известно, что интерметаллические соединения на основе циркония имеют большое потенциальное применение для хранения водорода. Данные материалы хорошо обратимо поглощают и выделяют водород, легко активируются и имеют быструю кинетику. Множество работ посвящено изучению взаимодействия сплавы-накопители водорода на основе ZrV_2 [35-40]. Согласно результатам, полученным авторами работ [40], сплав $Zr_{0.8}Ti_{0.5}V_{1.7}$ при комнатной температуре способен поглощать водород до 2,83 масс.%, что в почти 2 раза больше по сравнению $LaNi_5$. Однако при этом образуют стабильные гидриды с очень низкими давлениями диссоциации, что затрудняет практическое использование. Помимо этого, использование ванадия как основного компонента не выгодно с экономической точки зрения. Низкое давление, необходимое для обратимой реакции с водородом также наблюдается у сплавов $ZrCr_2$ и $ZrMn_2$. Эти сплавы образуют с водородом гидридные фазы $ZrCr_2H_4$ и $ZrMn_2H_{3.6}$, но равновесное давление реакции составляет 1,2 и 0,7 кПа, соответственно [41]. Другим интерметаллическим соединением на основе циркония, которое привлекает к себе большое внимание исследователей, является $ZrFe_2$ [23, 42, 43]. Сплавы на основе $ZrFe_2$ взаимодействуют с водородом в более высоком диапазоне давлений, однако, уступает сплавы-накопители водорода на основе ZrV_2 по сорбционной емкости (до 1,8 масс. %).

Чистый титан дает слишком стабильный гидрид состава TiH_2 , чтобы их можно было использовать как материал-накопитель водорода. Однако многие интерметаллические соединения на основе титана обладают необходимыми свойствами для хранения водорода. Более того, для данных материалов характерна меньшая стоимость, так как они обычно содержат недорогие металлы, такие как Fe, Co, Cr и др., что также является их преимуществом.

Большое внимание привлекают к себе сплавы на основе $TiFe$ (типа AB). Система $TiFe-H_2$ впервые была изучена в работе [44]. Было показано, что при комнатной температуре данное интерметаллические соединения способно

поглощать водород до 1,83 масс. %, а равновесное давление составляет всего 3 атм. Поэтому основным преимуществом TiFe являются мягкие условия взаимодействия с водородом. Однако дальнейшие исследования выяснили, что TiFe имеет высокую чувствительность к примесям (O_2 , CO, CO_2 , H_2O), что приводит к ухудшению свойства сплава при многократном циклировании. Кроме того, данный сплав трудно активируется [45, 46]. Частичным замена титана или железа другими элементами (Mn, Zr, V) и получением нанокристаллических структур успешно улучшили адсорбционные свойства сплава. Однако, сорбционная емкость СНВ на основе TiFe все еще не высока и не превышает 2 масс. % [47-51].

Довольно интересными для исследователей являются сплавы-накопители водорода на основе $TiMn_2$. Экспериментальные результаты показывают, что при комнатной температуре сорбционная емкость сплавы-накопители водорода на основе $TiMn_2$ находится в интервале от 2,0 до 2,5 масс.%. Давление плато чистого соединения $TiMn_2$ высокое (около 10 атм.), и снижается при добавлении к нему различных элементов, таких, как Zr, V, Cr, Fe [52-55]. К достоинствам этих сплавов можно отнести легкую процедуру активации и хорошую кинетику.

1.3 Методы получения интерметаллических соединений TiCrV

1.3.1 вакуумная дуговая переплавка

Способность поглощать водород сильно зависит от методов, используемых для синтеза сплава, и во многих исследованиях описаны синтетические методы для разработки этих сплавов, одним из которых является вакуумная дуговая переплавка.

Вакуумно-дуговой переплав (ВДП) — переплав расходного электрода в вакууме (1-7 Па) или инертном газе при давлении ниже атмосферного с формированием ≤ 8 -т слитка в водоохлаждаемом кристаллизаторе.

Источником тепла в процесса плавления электрода является сильноточная низковольтная дуга. Металл вакуумно-дугового переплава характеризуется однородностью свойств, низким содержанием газов и вредных примесей, плотной макроструктурой. Вакуумно-дуговой переплав выполняется в аргоне, гелии или азоте при 0,7–4,0 кПа [9, 10], чтобы уменьшить испарение элементов и улучшить поверхность слитка. Авторы [9, 10] синтезировали однородную структуру, что было подтверждено рентгеновской дифракцией. В этой структуре кристаллы являются однофазными плотными кристаллами.

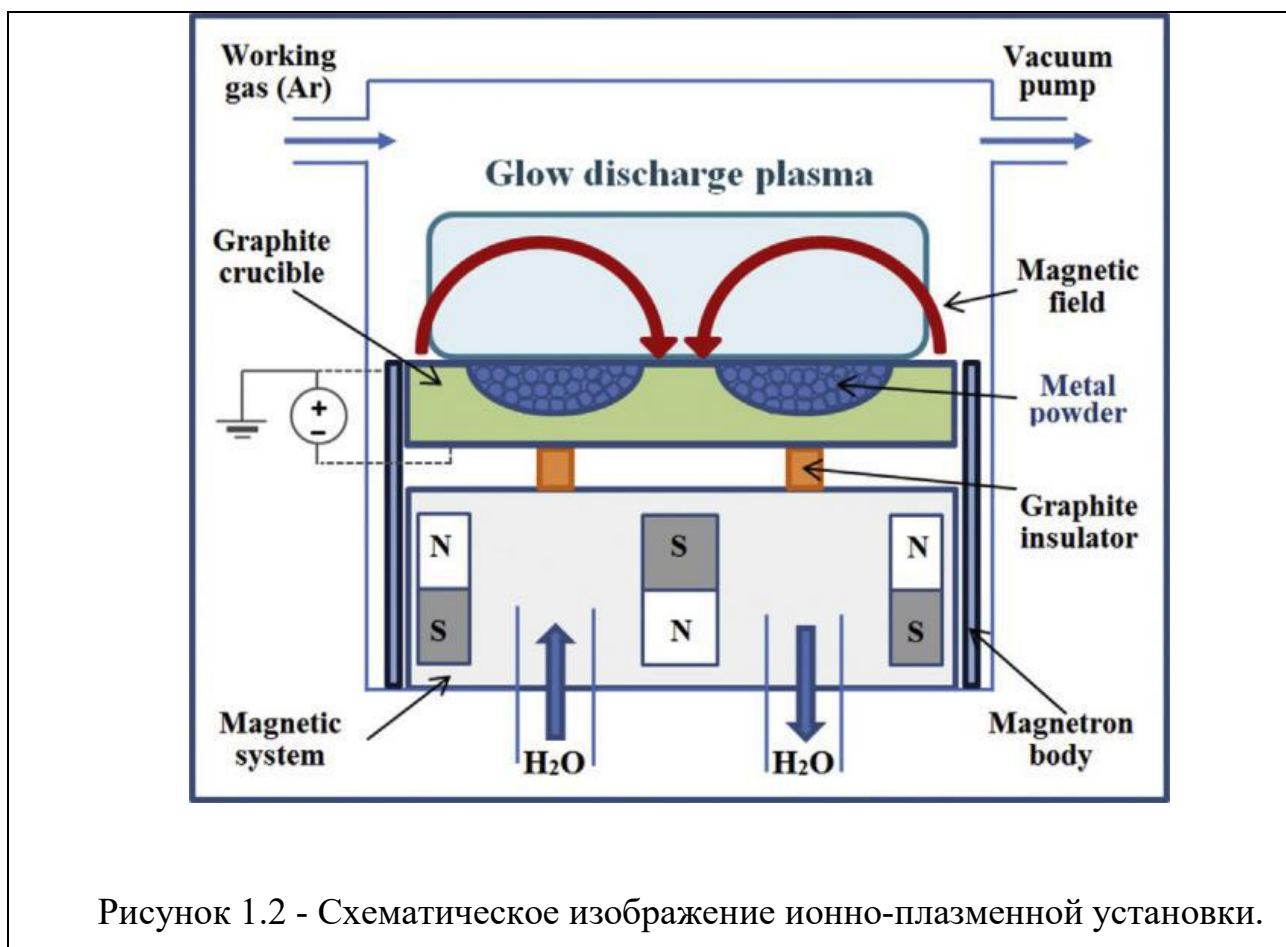
Одним из недостатков является использование материалов высокой чистоты. Этот факт делает его дорогим.

В качестве исходных материалов использовали металлические порошки титана (чистота 99%) , хрома (чистота 99,8%) и ванадий. Доля каждого компонента была выбрана для того, чтобы получить стехиометрический состав TiCrV. Металлические порошки смешивали с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы SamplePrep 8000M-230 Mixer / Mill. Вращающийся барабан мельницы представляет собой полый цилиндр из карбида вольфрама, а мелющие тела представляют собой шарики диаметром 10 мм. Время перемешивания составляло 60 минут.

Смесь порошков титана (чистота 99%) , хрома (чистота 99,8%) и ванадия была использована для приготовления слитков сплава TiCrV в плазме тлеющего разряда [11,12] с помощью ионно-плазменной установки (разработанной в Томском политехническом университете, Томск, Россия).) [13,14].

Смеси порошков помещаются в графитовый тигель, который изолирован специальными керамическими вставками из охлаждаемой магнитной системы, расположенной под тиглем. Рабочая камера откачивается до высокого вакуума, затем вводится аргон и подается напряжение между катодом и анодом. В результате ионизации атомов рабочего газа электронами возбуждается аномальный тлеющий разряд. Поскольку электроны находятся в скрещенных электрическом и магнитном полях, плазма разряда локализуется на

поверхности мишени. Положительные ионы аргона бомбардируют металлический порошок в тигле, что приводит к нагреву и плавлению порошка вместе с распылением.



В настоящей работе в качестве рабочего газа использовался аргон, давление которого составляло 3×10^{-1} Па. Перед входом в аргон рабочая камера откачивал до остаточного давления 5×10^{-4} Па. Магнетронное напряжение находился в диапазоне (550–600) В, и ток разряда магнетрона - (5,0–5,5) А. Таким образом, мощность разряда магнетрона составляла 4 кВт. Сплавы переплавляли три раза, чтобы обеспечить их однородность.

Дифракция рентгеновских лучей (XRD) монохроматического излучения CuK_α была использована для изучения кристаллической структуры литого сплава. Его состав (таблица.1.3) определяли с помощью энергодисперсионного анализатора. Характеристики хранения водорода анализируются с использованием автоматической системы контроля PCI (GFE, Германия). После

получения соединения TiCrV, они легко образуют поверхностный пассивирующий слой [56], в том включает оксиды металлов, гидриды и поверхностные загрязнители CO, H₂O и т. Д. Поэтому TiCrV необходимо проводить процесс активации. Процесс активация происходит следующим образом [57]:

Частицы сплава индивидуально помещали в сосуды и вакуумировали при 400 ° С в течение 2 часов. Далее напускали высокочистый водород в сосуд с давлением 5 МПа при 25 ° С, затем откачивали водород при 400 ° С.

Рентгенограмма TiCrV показана на рисунке.1.3. Распределение рефлексов свидетельствует о том, что сплав имеет ОЦК решетку без четко выраженной фазы Лавеса. Элемент V понижает температуру конверсии, например, затрудняет образование фазы Лавеса [58].

Сплав	Ti	Cr	V
TiCrV	33.5	34.7	31.8

Таблица 1.3 – Состав сплавов хранения водорода (мас.%)

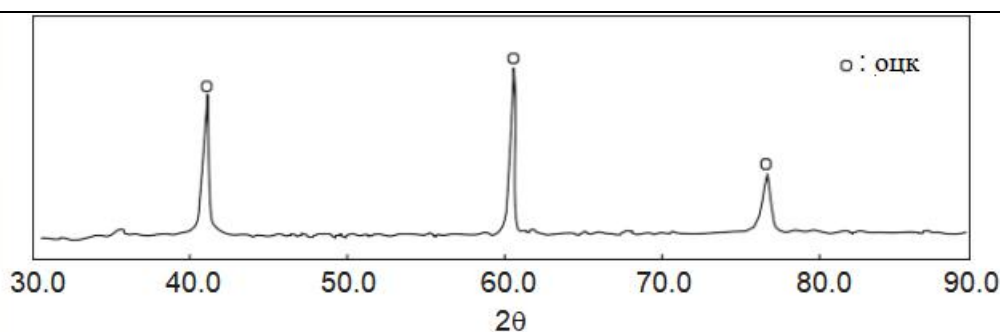


Рисунок 1.3 – Результаты XRD для соединения TiCrV

1.3.2 Механическое легирование

Другой метод основан на механическом синтезе сплавов с использованием шаровой мельницы. Этот метод широко используется в производстве сплавов со структурой ОЦК, в которой столкновение шариков обеспечивает высокую энергию, которая приводит к разрушению материала. В результате этого

получается механический сплав.

Механическое легирование (сплавление) является уникальным процессом производства соединений разнородных составляющих в форме порошка. Этот процесс заключается в смешивании элементов или основных составляющих сплавов (лигатур) в форме порошка, а также, при необходимости, с требуемой дисперсной фазой при использовании специальных мельниц с высоким относительным содержанием измельчающих шаров. Продуктом процесса является композиционный порошок, состоящий из однородной гомогенной смеси компонентов, причем внутренняя структура полученных составных частиц различается только на субзеренном уровне.

Авторы [15] показывают, что процесс измельчения занимает несколько часов, пока не будет получена желаемая структура. По сравнению со сплавами, полученными вакуумно-дуговым переплавом, этот метод позволяет получать сплавы с меньшими затратами. С точки зрения характеристик абсорбции, механический синтез может улучшить кинетику реакции, что может сократить время абсорбции, потому что существует большая площадь поверхности, свободная от любого типа загрязнения [15].

Одним из недостатков является то, что, помимо аморфизации сплава, он также загрязнен сферами мельницы. Эти материалы теряют способность поглощать в процессе окисления, поэтому необходимо уделять внимание загрязнению кислородом.

1.3.3 Индукционный нагрев

Один способ нагрева металла для получения интерметаллических сплавов является индукционный нагрев. В основе индукционной плавки лежит преобразование энергии электромагнитного поля, поглощаемой электропроводящим нагреваемым веществом, в тепловую энергию. Плавление металла осуществляется в процессе протекания в нем токов, возбуждаемых под действием создаваемого индуктором электромагнитного поля. Индуктором

служит соленоид, питание которого осуществляется переменным током повышенной частоты. В индукционных печах тепло выделяется внутри металла, за счет возникающих в нем электродинамических усилий происходит интенсивное перемешивание расплава, благодаря чему можно поддерживать требуемую температуру во всей массе сплава [59, 60].

Вместе с тем, чем выше частота, тем меньше глубина проникновения токов в металл и, следовательно, тоньше нагреваемый слой, и наоборот. На высоких частотах осуществляют поверхностный нагрев. Снижая частоту и увеличивая тем самым глубину проникновения тока, можно осуществить глубинный или даже сквозной нагрев, одинаковый по всему сечению тела. Таким образом, выбирая частоту, можно получить необходимый по технологическим условиям характер нагрева и его интенсивность. Возможность нагрева изделий практически на любую толщину - одно из основных преимуществ индукционного нагрева, который широко используется для поверхностей закалки деталей и инструмента.

Недостатками данного метода также является загрязнение получаемого сплава материалом тигля.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Материалы

В качестве исходных материалов использовались металлические порошкититана (чистота 99%) , хрома (чистота 99,8%) и ванадий. Доля каждого компонента была выбрана с целью получения стехиометрического состава TiCrV. Смешивание металлических порошков проводилось с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы SamplePrep 8000M-230 Mixer/Mill. Вращающийся барабан мельницы представляет собой полый цилиндр, приготовленный из карбида вольфрама, а мелющие тела – шары диаметром 10 мм. Время смешивания составляло 60 минут.

2.2 Электронно-лучевая плавка

Плавление электронного пучка в вакууме осуществлялась на установке ЭЛУ-5, разработанной в СО РАН ИФПМ [62]. Устройство оснащено электронной пушкой с плазменным катодом. Для плавки предварительно проводилась консолидация смешанных порошков с использованием системы искрового плазменного спекания SPS 10-4 производства GT Advanced Technologies (США). В результате прессования были получены таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм. Полученный образец плавил в вакуумной камере при остаточном давлении 5×10^{-4} Торр. Используйте медный кристаллизатор с водяным охлаждением. При плавлении используется расфокусированный электронный пучок, ускоряемый напряжением 30 кВ..

Ток электронного луча достигает до 100 мА.

2.3 Рентгеновская дифрактометрия

Кристаллическая структура образцов сплавов исследована методом рентгеновской дифракции (XRD).

Рентгеноструктурный анализ порошков полученных сплавов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S, внешний вид которого приведен на рисунке 2.1.

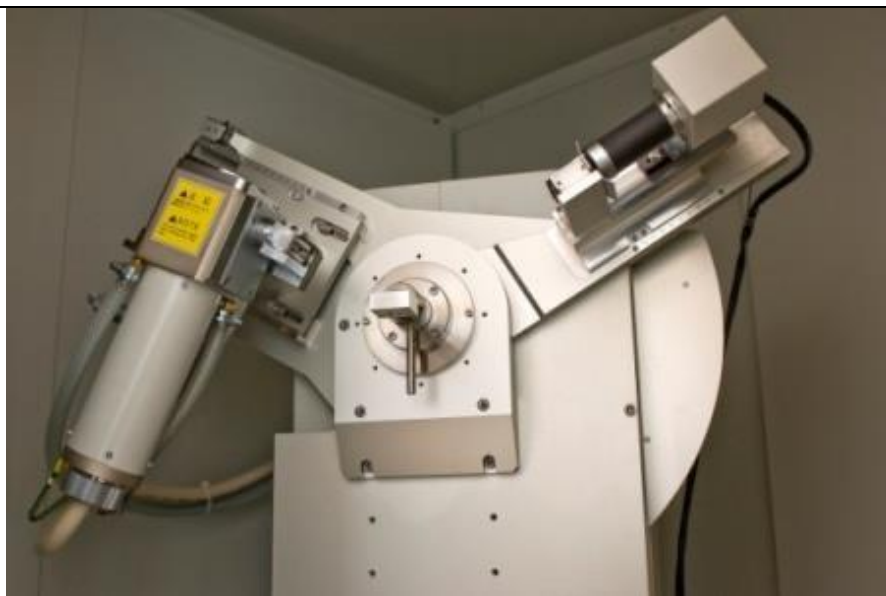


Рисунок 2.1 – Дифрактометр Shimadzu XRD-7000S

Основными компонентами дифрактометра являются рентгеновская трубка (источник рентгеновского излучения) и детектор. Рентгеновские лучи направляются на образец, дифрагируются на атомных плоскостях кристаллической решетки (рис. 2.2). При условии Вульфа-Брэгга дифрагированные лучи будут усиливать друг друга:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения, n – целое число, λ – длина волны рентгеновского излучения.

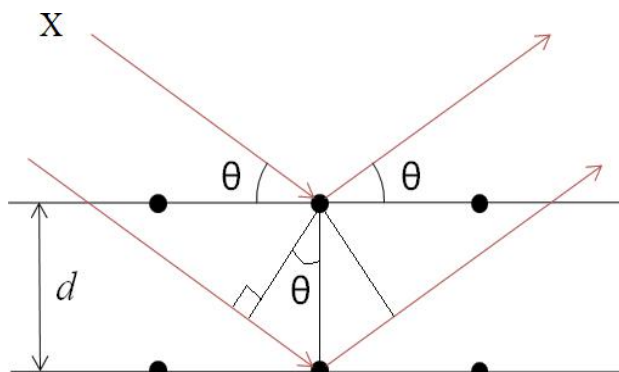


Рисунок 2.2 – Дифракция рентгеновского излучения на атомных плоскостях [63]

Таким образом, при разнице в пути дифрагированных лучей, равной целому числу длин волн, наблюдается дифракционный максимум. Формула Вульфа-Брэгга лежит в основе рентгеноструктурного анализа, поскольку позволяет определить значения межплоскостных расстояний d , характерных для каждой конкретной фазы. В результате анализа построена дифрактограмма зависимость интенсивности дифрагированного рентгеновского пучка от угла 2θ . Кроме того, каждому дифракционному максимуму на дифракционной картине соответствует свое семейство плоскостей определенной фазы.

Дифрактометр XRD-7000S (Shimadzu, Киото, Япония) был использован для исследования порошковой рентгеновской дифракции на CuK α -излучении (длина волны 1,5410 Å), его геометрия Прага-Брентано составляет от 10° до 90°, а скорость сканирования 10,0° / мин, интервал выборки 0,0143° при 40 кВ и 30 мА, а предварительно установленное время составляет 21,49 с. Дифракционные картины были получены с использованием высокоскоростного детектора с широким диапазоном OneSight с 1280 каналами. Данные дифракции рентгеновских лучей анализировали с использованием программы Slevy + и базы данных PDF-4+ (ICDD, Newtown Township, PA, USA)

2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру и элементный анализ исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200 3D (компания FEI, Хиллсборо, Орегон, США) при высоком вакууме и ускоряющем напряжении 20 кВ., оборудованном насадкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Образец порошка диспергирован на решетке из меди.

Источником электронов является термоэлектронный катод из вольфрама. Система электромагнитных линз контролирует и фокусирует электронный пучок. Взаимодействие ускоренных электронов с образцом приводит к выходу

из исследуемого образца электронов различной физической природы и квантов электромагнитного излучения. Детекторы собирают эмиссионные частицы, преобразуют их в усиленный электрический сигнал. Изображение образца формируется в соответствии с координатами сканирующего луча и величиной сигнала от детектора. Микроскоп оснащен несколькими типами детекторов, что позволяет получать изображения в различных режимах детектирования.

Установка Quanta 200 3D оснащена системой энергодисперсионного анализа, которая позволяет проводить элементный анализ исследуемого материала. В результате взаимодействия электронного пучка с образцом генерируется рентгеновское излучение. Кроме того, излучается как тормозное излучение, возникающее в результате замедления быстрых электронов, так и характеристическое излучение, связанное с переходами электронов из внешних электронных оболочек атома во внутренние, которые обнаруживаются полупроводниковым детектором. Затем система обработки сигналов разделяет рентгеновские фотоны по энергии и, таким образом, получается энергетический спектр. Значения энергии характеристических линий можно использовать для оценки того, какие химические элементы присутствуют в исследуемом материале.

2.5 Насыщение в газовой атмосфере

Кинетику гидрирования и циклическую стабильность исследовали на приборе типа Sievert типа Gas Reaction Controller (AMC, Pittsburgh, PA, USA).

Чистота водорода выше 99,999%. Пакет программного обеспечения контроллера газовой реакции позволяет контролировать и анализировать процессы сорбции водорода на месте и выявлять закономерности взаимодействия водорода с материалами [64]. Порошок сплавов готовили методом гидрирования-дегидрирования. Около 1-1,5 г образца сплава отбирали в камере реактора и вакуумировали до 10^{-6} мбар в течение 1 часа, нагревая при температуре 100 °C в динамическом вакууме с линейной скоростью 6 °C / мин.

Водород под давлением 2 атм. заполняли камеру и вакуумировали через 30 мин с последующим охлаждением печи в условиях динамического вакуума до комнатной температуры. Процесс активации каждого образца для поглощения водорода проводили путем нагревания до 400 °С под вакуумом 10^{-6} мбар, выдерживая в течение 2 ч, заполняя камеру водородом под давлением 2 атм. в течение 2 ч и охлаждение печи до комнатной температуры. Измерения изотермы состава водорода под давлением (РСІ) проводили при температуре 25 °С и в диапазоне давлений 0,05 - 8 бар сразу после активации. После каждого цикла абсорбции / десорбции всю систему вакуумировали до 0,02 атм. для высокоточных измерений.

Концентрацию водорода в образцах измеряли методом плавления в атмосфере инертного газа (аргон) с использованием анализатора водорода RHEN602 (LECO, Сент-Джозеф, Мичиган, США).

Глава 4. Социальная ответственность

Введение

Водородная энергия представляет собой большое потенциальное решение для удовлетворения глобального спроса на энергию. Развитие водородной энергетики может привести совсем к другой жизни в мире, в котором устранены или сведены к минимуму наши связанные с энергетикой выбросы и другие проблемы экологического ущерба.

Ключевым преимуществом водорода является то, что он может быть получен из различных источников, включая ископаемое топливо, ядерную энергию, биомассу и возобновляемую энергию. Помимо этого, водородная энергетика относится к альтернативной энергетике, применение которой является экологически чистым.

В данном разделе рассмотрены вопросы, связанные с реализацией процесса хранения водорода в интерметаллическом соединении TiCrV в соответствии с нормами производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны окружающей среды. Представлена оценка влияния проекта на окружающую среду, разработаны организационные меры обеспечения безопасности установки и меры безопасности в чрезвычайных ситуациях. Произведен анализ влияния вредных и опасных факторов во время проектирования и в условиях работы системы хранения водорода, отображены меры по снижению их влияния.

4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Согласно трудовому кодексу Российской Федерации от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019) нормальная продолжительность рабочего времени не может превышать 40 часов в неделю и ежегодный оплачиваемый отпуск продолжительностью 28 календарных дней. Для работников, работающих в

условиях неполного рабочего времени, нагрузка устанавливается пропорционально занимаемой ставке.

Работа выполнялась в лаборатории третьего корпуса ТПУ. Данное помещение относится к классу без повышенной опасности. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы», расстояние между рабочими столами, на которых расположены мониторы, должно быть не менее 2 м, между боковыми поверхностями видеомониторов расстояние должно быть не менее 1,2 м. Дисплеи должны быть установлены таким образом, чтобы от экрана до оператора было не менее 60-70 см, но не ближе 50 см с учетом размеров алфавитно-цифровых знаков и символов. Напряженность электромагнитного поля вокруг монитора в диапазоне частот 5 Гц–2 кГц составляет не более 10 В/м. Согласно стандарту ТСО'03 и СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 мониторы соответствуют техническим стандартам. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 для обеспечения оптимальной работоспособности и сохранения здоровья на протяжении рабочей смены должны устанавливаться регламентированные перерывы – при 8-часовом рабочем дне продолжительностью 15 минут через каждый час работы.

Конструкция рабочего стула (кресла) должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы при работе на ПЭВМ, позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления. Тип рабочего стула (кресла) следует выбирать с учетом роста пользователя, характера и продолжительности работы с ПЭВМ.

4.2 Производственная безопасность

Согласно ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» выделен перечень опасных и вредных факторов,

характерных для рабочей производственной среды. Перечень занесен в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разработка	Изготовление	Эксплуатация	
1. Превышение уровня шума		+		ГОСТ 12.1.003-2014 ССБТ; ГОСТ 12.1.029-80 ССБТ; СН 2.2.4/2.1.8.562–96; СП 51.13330.2011;
2. Отклонение показателей микроклимата	+	+		СП 60.13330.2016;
3. Повышенный уровень электромагнитных излучений	+	+	+	ГОСТ 12.1.006-84 ССБТ; СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03;
4. Недостаточная освещенность рабочей зоны		+		СП 52.13330.2016 СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03 ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ;
5. Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека	+	+	+	ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ; ГОСТ 12.1.019-2017 ССБТ;
6. Наличие взрывоопасных и воспламеняющихся веществ		+		ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ; ФЗ от 22.07.2013 г. №123;

4.3 Анализ опасных и вредных производственных факторов

При проведении научного исследования в лаборатории возможно воздействие вредных факторов, к которым относятся производственный шум, освещенность, электромагнитного излучения и микроклимат.

4.3.1 Превышение уровня шума

В ходе проведения экспериментов научного исследования возникает производственный шум из-за работы вакуумных насосов. Длительное воздействие шума на человека приводит к снижению остроты слуха, повышению кровяного давления, утомлению центральной нервной системы, что являются причинами ослабления внимания, увеличения ошибок в работе и снижения производительности труда.

В СН 2.2.4/2.1.8.562–96 «ССБТ. Шум. Общие требования безопасности» приведены классификация шумов и допустимые уровни шума для различных рабочих мест. Согласно данному нормативному документу, в лабораториях, где проводятся экспериментальные работы, допустимый уровень шума должен не превышать 75 дБА.

Методы и средства от шума подробно рассматриваются в ГОСТ 12.1.029-80. С целью снижения шума рекомендуется применять средства коллективной и индивидуальной защиты. Эффективным средством коллективной защиты могут быть звукоизолирующие кожухи и глушители шума. Примером применения средства индивидуальной защиты от шума является использование специальных противοшумных наушников, шлемов, заглушек, вкладышей.

Уровень шума также снижается благодаря рациональному размещению и постоянному обслуживанию (очистке, смазыванию) оборудования.

4.3.2 Отклонение показателей микроклимата

При работе различных оборудования в лаборатории микроклимат изменяется. Основными параметрами, определяющими микроклимат рабочего места, являются температура, влажность и скорость движения воздуха. Нормативные значения параметров микроклимата установлены в ГОСТ 12.1.005–88 и СанПиН 2.2.4.548–96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

Поскольку выполняемые работы, связанные с ходьбой, не нуждаются в систематическом физическом напряжении или поднятии и переносе тяжести, то они относятся к категории Ib. Энергетические затраты организма на выполнения находятся в диапазоне 140-174 Вт. Допустимые и оптимальные значения параметров микроклимата для данной категории работ, в соответствии с ГОСТ 12.1.005–88 и СанПиН 2.2.4.548–96, приведены в таблице 4.2 и таблице 4.3.

Таблица 4.2 – Допустимый микроклимат для легких работ категории Ib

Период	Температура воздуха, °С				Влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
	допустимая					
	верхняя граница		нижняя граница		допустимая на рабочих местах	допустимая на рабочих местах
	на рабочих местах:				постоянных и непостоянных, более	постоянных и непостоянных
	постоя нных	непост оянны х	постоя нных	непост оянны х		
Холодный	24	25	20	17	75	не более 0,2
Теплый	28	30	21	19	60 - при 27 °С	0,1 - 0,3

Таблица 4.3 – Оптимальный микроклимат для легких работ категории Iб

Период	Температура воздуха, °С	Влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	21-23	60-40	0,1
Теплый	22-24	60-40	0,2

Отклонение состояния микроклимата в помещении от оптимального вызывает дискомфорт у работников, в результате чего снижается их работоспособность.

Для обеспечения оптимального метеорологического условия для выполнения работ в лаборатории установлены окна, обеспечивающие чистоту воздуха. Кроме того, в зимний период в лаборатории система отопления, поддерживающая оптимальную температуру помещения.

4.3.3 Повышенный уровень электромагнитных излучений

В ходе проведения работы необходимо постоянно работать с компьютером. Известно, что компьютер является источником электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона. Длительное воздействие электромагнитных излучений приводит к нарушениям в центральной нервной и сердечно-сосудистых системах, катаракте, ломкости ногтей и выпадению волос. Действие электромагнитных полей проявляется в виде быстрой утомляемости, слабости, головной боли, снижения частоты пульса и повышения температуры.

При работе с компьютером временные допустимые уровни ЭМП нормируются СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и отображены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Временные допустимые уровни (ВДУ) электромагнитных полей, создаваемых компьютером на рабочих местах

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5 Гц - 2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц - 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5 Гц - 2 кГц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц - 400 кГц	25 нТл
Электростатический потенциал экрана видеомонитора		500 В

С целью снижения вредного влияния электромагнитного излучения при работе с компьютером необходимо соблюдать следующие общие гигиенические требования:

Продолжительность непрерывной работы взрослого пользователя не должна превышать 2 ч. Санитарными нормами предусматриваются обязательные перерывы в работе на ПК, во время которых рекомендуется делать простейшие упражнения для глаз, рук и опорно-двигательного аппарата.

Рабочее место с ПК должно располагаться по отношению к оконным проемам так, чтобы свет падал сбоку, предпочтительнее слева. При наличии нескольких компьютеров расстояние между экраном одного монитора и задней стенкой другого должно быть не менее 2 м, а расстояние между боковыми стенками соседних мониторов – 1,2 м. Экран монитора должен находиться от глаз пользователя на оптимальном расстоянии 60÷70 см, но не ближе 50 см.

4.3.4 Недостаточная освещенность рабочей зоны

На производительность труда существенное влияние оказывает освещение рабочего места. Правильная система освещения, без сомнений, обеспечивает

высокую работоспособность и вызывает благоприятное психологическое действие на человека, что может способствовать увеличению производительности труда. Наоборот, проведение работ затрудняются в условиях недостаточного или слишком высокого освещения, что приводит к уменьшению производительности труда. Недостаточное освещение также может являться причиной несчастных случаев. Таким образом, рациональное проектирование системы освещения рабочего помещения является важной технической задачей.

Любая система производственного освещения должна отвечать следующим требованиям:

- соответствие между уровнем освещенности и характером выполняемой работой;
- равномерное распределение яркости между рабочими местами и окружающим пространством;
- отсутствие резких теней и блескости;
- стабильный уровень освещенности во времени;
- обеспечение электро- и пожаробезопасности;
- длительный срок службы и высокая экономичность.

Производственное освещение может быть общим равномерным, общим локализованным или комбинированным, которое представляет собой сочетание местного и общего освещения. Из-за резкого контраста может возникать зрительное напряжение, поэтому применение только местного освещения на рабочих местах, как правило, не допускается. Комбинированное освещение применяется при зрительных работах высокой точности. С учетом того, что автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (ТПУ, каф. ОФ) не требует освещения для работ высокой точности, применяется система общего равномерного освещения. Расчет общего равномерного искусственного освещения проводится для помещения длиной $A = 6800$ мм, шириной $B = 4500$ мм и высотой 3600 мм.

Для освещения лаборатории используют светильники типа ШОД-2-40 длиной 1228 мм, шириной – 284 мм.

Расстояние светильников от перекрытия: $h_c = 200$ мм.

Высота светильников над полом: $h_n = H - h_c = 3600 - 200 = 3400$ мм. Высота поверхности над полом: $h_{np} = 900$ мм.

Высота светильника над рабочей поверхностью: $h = h_n - h_{np} = 3400 - 1000 = 2400$ мм.

Наименьшая допустимая высота для светильников типа ШОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников над полом, согласно требованиям, составляет 2,5 м. Таким образом, рассчитанную величину, равную 2,4 м, условно можно считать удовлетворительной.

Оптимальная величина расстояния L между светильниками определяется как $L = \lambda \cdot h$, где коэффициент λ считать равным 1,1. Таким образом, $L = 2,64$ м.

Оптимальное расстояние от крайних светильников до стены рекомендуют принимать равным $L/3$, т. е составляет 0,88 м.

Число рядов светильников в помещении: $N_A = 6,8 / 2,64 \approx 3$ Число светильников в ряду: $N_B = 4,5 / 2,64 \approx 2$.

Таким образом, для освещения помещения требует 6 светильников. С учетом того, что в каждом светильнике установлено по 2 лампы, то общее число ламп в лаборатории составляет $N = 12$.

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока. Световой поток лампы может быть определен с помощью формулы:

$$\Phi = \frac{E_H \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} \quad (4.1)$$

В формуле 4.1 нормируемая минимальная освещенность (по СНиП 23-05-95) E_H равна 300 Лк (разряд зрительной работы V: малой точности). Площадь освещаемого освещения $S = 30,6$ м². Коэффициент запаса K_3 , с учетом того, что лаборатория относится к помещению с малым выделением пыли, равняется 1,5.

Z является коэффициентом неравномерности освещения, при использовании люминесцентных ламп принимается равным 1,1. Коэффициент использования светового потока η зависит типа светильников и от индекса помещения i , вычисляемого по формуле:

$$i = \frac{S}{h(A+B)} \quad (4.2)$$

В данном случае, индекс помещения равен 1,1. Кроме того, помещения с различными состояниями потолка и стен имеют различные коэффициенты использования светового потока. Учитывая состояние стен и потолка данной лаборатории, коэффициент отражения потолка $\rho_{\text{П}} = 70 \%$, а коэффициент отражения стен $\rho_{\text{С}} = 50 \%$. Таким образом, по табличным данным, $\eta = 0,41$.

Используя формулы 4.1 можно определить значения светового потока Φ :

$$\Phi = \frac{300 * 30,6 * 1,5 * 1,1}{12 * 0,41} = 3079_{\text{лм}}$$

В качестве источников света используются люминесцентные лампы типа ЛТБ со световым потоком, равным 2850 лм.

Световой поток лампы должен отвечать следующему условию:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд}} - \Phi_{\text{л.расч}}}{\Phi_{\text{станд}}} * 100\% \leq +20\% \quad (4.3)$$

В данном случае:

$$\frac{2850 - 3079}{3079} * 100\% = -7,4\%$$

т. е. условие 4.3 выполняется.

Определяем расстояние между светильниками l_A по длине из равенства:

$$2I_A + 2 * \frac{I_A}{3} + 3 * 284 = 6800$$

Отсюда $l_A = 2230,5$ мм, $l_A/3 = 743,5$ мм. Аналогичным образом можно определить расстояние между светильниками по широте:

$$I_B + 2 * \frac{I_B}{3} + 2 * 1228 = 4500$$

отсюда $l_B = 1226,4$ мм, $l_B/3 = 408,8$ мм.

На рисунке приведено размещение светильников с люминесцентными лампами.

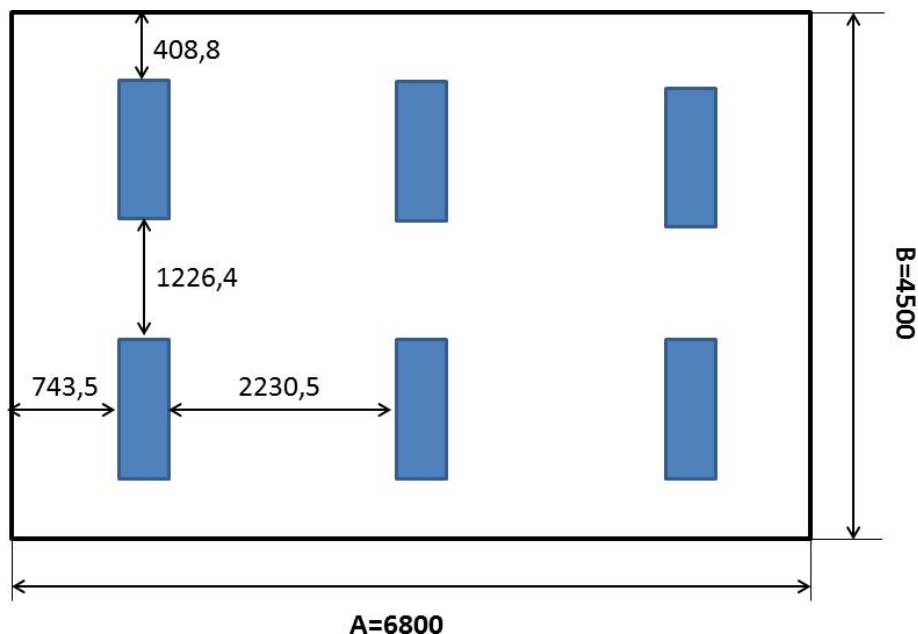


Рисунок 4.1 – План размещения светильников (единица измерения – мм)

Электрическая мощность осветительной установки составляет:

$$P=12\cdot40=480 \text{ Вт.}$$

4.3.5 Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека

В лаборатории находятся электрические установки с классами напряжения до 1 кВ, в которых, согласно ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ, предельно допустимые безопасные значения тока, напряжения и сопротивления не должны превышать значений 0,1 мА, 36 В и 4 Ом соответственно.

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

1. содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
2. своевременно проводить техническое обслуживание;
3. соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
4. проводить инструктаж для работников.

В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием используются:

1. изоляция токоведущих частей;
2. малое напряжение в электрических цепях;
3. защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. применение разделяющих трансформаторов; использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
5. средства индивидуальной защиты и предохранительные приспособления: диэлектрические перчатки, галоши, изолирующие штанги, изолирующие электроизмерительные клещи, диэлектрические резиновые ковры, указатели напряжения.

4.3.6 Наличие взрывоопасных и воспламеняющихся веществ

Лаборатория, в которой выполнялись эксперименты, относится к категории «А» повышенная взрыво-пожароопасность. так как лаборатория содержит горючие газы и легковоспламеняющиеся жидкости в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные парогазовоздушные смеси, а также вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом, в таком количестве, что расчетное избыточное давление взрыва в помещении превышает 5 кПа. Данное помещение выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам. Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера. Причиной возникновения пожара неэлектрического характера являются халатное неосторожное обращение с огнем. Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, статическое электричество и так далее.

4.4 Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя

Лаборатория относится к помещению с особой опасностью поражения электрическим током. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений, расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

К СКЗ относятся заземление и разделение электрической сети с помощью трансформаторов – в результате изолированные участки сети обладают большим сопротивлением изоляции и малой емкостью проводов относительно земли, за счет чего значительно улучшаются условия безопасности.

К СИЗ относятся инструменты с электроизолированными ручками, резиновые перчатки, резиновые сапоги и деревянные лестницы.

Ослабление мощности электромагнитного поля на рабочем месте, в частности в производственном помещении, достигается путём увеличения расстояния между источником излучения и рабочим местом, установкой отражающих или поглощающих экранов между источником и рабочим местом, размещение токоведущих элементов аппаратов и устройств в ферромагнитные оболочки кожухи. Самым эффективным методом является установка экранирующих экранов. Экраны могут защищать как сам источник, так и рабочее место, также применяют заземляющие экраны.

4.5 Экологическая безопасность

В процессе работы в лаборатории необходимо позаботиться о отдельных контейнерах для отходов бытового характера: отдельные мусорные баки для бумаги, стекла, пластика, резины и так далее. Необходимо заключить договор с

компанией, вывозящей мусор, чтобы он обеспечивал доставку разделенных отходов фирмам, занимающимся переработкой отходов.

4.6 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

При наводороживании системы применяется водород в газообразном виде; при осуществлении этого процесса необходим строгий контроль за давлением и температурой. Согласно НПБ 105-03 лаборатория относится к категории «А» повышенная взрыво-пожароопасность – так как лаборатория содержит горючие газы, легковоспламеняющиеся жидкости с температурой вспышки не более 28°С в таком количестве, что могут образовывать взрывоопасные парогазовоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа, а также вещества и материалы, способные взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом, в таком количестве, что расчетное избыточное давление взрыва в помещении превышает 5 кПа.

Системы обеспечения безопасности в чрезвычайных ситуациях должны оставаться активными во всех режимах работы. Аварийная система должна отключать все функции и операции, которые могут помешать выполнению процедуры аварийного останова станции.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- использование только исправного оборудования;
- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

На рисунке 4.2 представлен план эвакуации лаборатории 3 корпуса, в которой выполнялись разработки материала для хранения водорода.

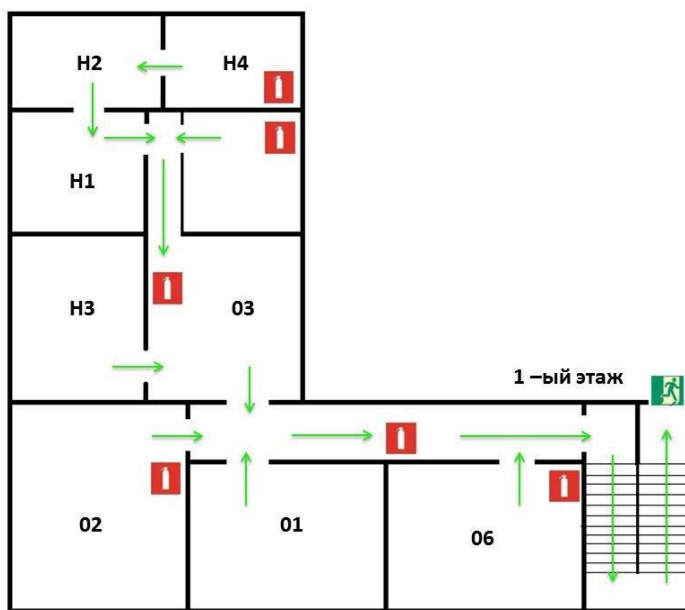


Рисунок 4.2 – План эвакуации из рабочего помещения

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды. Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например, ОП-5. Также в помещениях необходимо на каждом этаже размещать не менее двух переносных огнетушителей; наличие охранно- пожарной сигнализации.

Достижение критически низких температур может привести к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы или обморожениям.

В случае разморозки труб должны быть предусмотрены запасные обогреватели. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась. Чрезвычайные ситуации,

возникающие в результате диверсий, возникают очень часто. Зачастую такие угрозы оказываются ложными, но случаются взрывы и в действительности. Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие необходимо оборудовать системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи, а также исключения распространения информации о системе охраны объекта, расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, их местах установки и количестве.

Выводы по разделу

В ходе рассмотрения безопасности и гигиены труда при осуществлении работ по подготовке и исследованию интерметаллического соединения TiCrV в лаборатории, были выявлены и проанализированы опасные и вредные производственные факторы, даны практические рекомендации по технике безопасности. Обеспечение безопасности персонала на рабочем месте является очень важной задачей. В лабораториях должны обеспечиваться необходимые условия труда для рабочих, минимизироваться вредные и опасные факторы производственной среды. Персонал должен обладать специализированными умениями и навыками для выполнения соответствующих работ на установках.

Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Цель данного раздела выпускной квалификационной работы заключается в экономическом планировании и оценке ресурсоэффективности разработки проекта по исследованию изменения структурно-фазового состояния соединений на основе Ti-Cr-V при гидридном диспергировании.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

–оценить коммерческий потенциал и перспективность проведения научных исследований;

- провести SWOT-анализ для выявления сильных и слабых сторон проекта;
- произвести планирование научно-исследовательских работ;
- определить бюджет научного проекта;
- определить ресурсоэффективность проекта.

На данный момент этот раздел считается один из значимых в современном проектировании каких либо отраслей, т.к. оборудование рассматривается не только исходя из их рабочих характеристик, но и по экономической оценки, выбирается наиболее выгодный вариант.

5.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Актуальными проблемами современного человечества являются истощение традиционных видов топлива (нефти, угля, природных газ) и загрязнения окружающей среды при их использовании. В связи с этим возрастает интерес к водороду как топливу будущего.

Хранение водорода в гидридах металлов и сплавов отличается от других методов высокой компактностью и безопасностью. Это особо важно для мобильных систем. На сегодняшний день многие компании уже выпускают автомобили на водородном топливе. В развитых странах, таких как Япония, Германия, водородные автомобили довольно часто встречаются на улицах. Известные производители водородных автомобилей являются Toyota, Honda и Hyundai. Крупные компании Daimler, Audi, BMW, Ford, Nissan и др. также активно занимаются разработкой автомобилей на водородном топливе. Эти автомобильные компании могут являться потенциальными потребителями результатов нашего исследования. Если в настоящее время, в каждом году выпускаются около тысячи водородных автомобилей, то по прогнозу эксперты американской организации IHS Automotive, к 2027 году выпуск водородных автомобилей может достичь 70 тысяч единиц в год. Быстрый рост развития рынка водородных автомобилей является основанием для ожидания перспективного будущего разработанного нами материала.

Кроме того, сплав может использовать для хранения водорода в летательных аппаратах, подводных лодках и в научных лабораториях.

5.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Идея использования металлов и сплавов как материал-накопитель водорода возникла еще в 1970 году, после того, как было обнаружено, что интерметаллическое соединение LaNi_5 способно поглощать и выделять водород при определенных условиях. С тех пор, исследованию взаимодействие интерметаллида LaNi_5 с водородом посвящено множество научных работ, и он уже нашел применение на практике в водородных автомобилях. Проводим сравнение технических характеристик нашего синтезированного сплава TiCrV с интерметаллидом LaNi_5 .

Таблица 5.1 – Оценочная карта для сравнения TiCrV и LaNi_5

Критерии оценки	Вескритерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _ф	Б _{кл}	К _ф	К _{кл}
1	2	3	4	5	6
Технические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Доступность исходных материалов (металлических порошков)	0,1	5	3	0,5	0,3
2. Рабочая температура	0,1	4	5	0,4	0,5
3. Рабочее давление	0,2	4	5	0,8	1,0
4. Скорость насыщения	0,1	5	4	0,5	0,4
5. Емкость	0,2	5	3	1,0	0,6
6. Циклическая стабильность	0,2	5	3	1,0	0,6

7. Устойчивость	0,1	5	4	0,5	0,4
Итого	1	33	27	4,7	3,8

где B_{ϕ} , K_{ϕ} – баллы и конкурентоспособность синтезированного нами интерметаллида TiCrV, а $B_{\kappa 1}$, $K_{\phi 1}$ – соответствующие величины для LaNi₅.

Конкурентоспособность определяется с помощью формулы:

$$K = \sum_i B_i B_i \quad (5.1)$$

где B_i – вес показателя (в долях единицы), B_i – балл i -ого показателя.

Как видно из таблицы 5.1, полученный сплав обладает перед аналогией ряд преимуществ, таких как низкая стоимость исходных материалов, высокая емкость и циклическая стабильность, высокая устойчивость. Благодаря этим свойствам, разработанный сплав может вызывать большой интерес потенциальных потребителей.

5.3 Диаграмма Исикавы

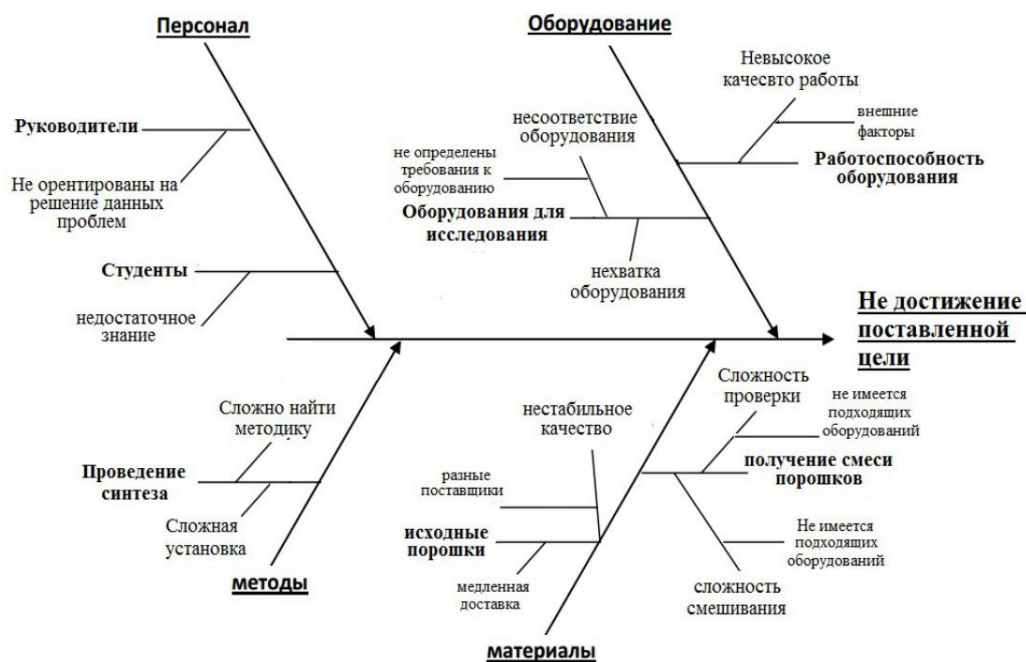


Рисунок 5.1 – Диаграмма Исикавы при получении и исследовании ИМС TiCrV

При любой разработке необходимо учитывать проблемы, которые могут возникать в ходе выполнения. Взаимосвязи между проблемами и их причинами возникновения графически представляются диаграммой Исикавы. Данная диаграмма дает возможность группировать, анализировать факторы, влияющие на качество результатов разработки и принять наилучшее решение.

5.4 SWOT-анализ

Сущность SWOT-анализа заключается в выявлении сильных (Strengths) и слабых (Weaknesses) сторон проекта, его возможности (Opportunities) и угрозы (Threats), отрицательно влияющие на проект. Анализируя внутреннюю и внешнюю среду проекта, разработчики могут оценить его текущую и будущую конкурентоспособность, создать правильную стратегию развития. Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 5.2 – Матрица SWOT-анализа

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С₁. Высокая информативность благодаря рассмотрению разных характеристик и свойств сплава</p> <p>С₂. Использование самого современного оборудования позволяет получить высокую достоверность полученных результатов</p> <p>С₃. Доступность и низкая стоимость исходных материалов (порошки титана, хрома и ванадия)</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта</p> <p>С_{л1}. Ограниченный диапазон температуры и давления при исследовании свойства сплава</p> <p>С_{л2}. Отсутствие рассмотрения некоторых свойств сплава</p> <p>С_{л3}. Ограниченный опыт исполнителей проекта по теме исследования</p>
--	---	--

<p>Возможности:</p> <p>В₁. Водород считается перспективой топлива будущего, и в перспективе водородная энергетика не прерывно развивается с высоким ростом</p> <p>В₂. Хранение водорода в интерметаллических соединениях является самым безопасным и эффективным методом на сегодняшний день</p> <p>В₃. Оборудование для исследования совершенствуется</p>	<p>На основе результатов исследований можно оценить перспективу использования сплава TiCrV как материала-накопитель водорода.</p> <p>Результаты исследования сплав-накопителей водорода могут опубликоваться в различных журналах, представить на конференциях и использоваться другими исследователями.</p>	<p>Слабые стороны могут быть решены путем совместного исследования с другими научными коллективами, которые имеют опыт работы по изучению</p> <p>сплав-накопителей водорода и необходимое оборудование.</p> <p>Найти дополнительное финансирование на исследование путем участия в конкурсах, грантах.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У₁. Появление новых материалов, способных хранить большое количество водорода в более приемлемых условиях</p> <p>У₂. Возникновение новых экологических видов топлива, новые источники чистой энергии, развитие солнечной энергетики и ветроэнергетики</p>	<p>Чтобы сохранить актуальность проекта перед новыми материалами, обладающими улучшенными свойствами, решениями необходимо проводить исследование, направленное на улучшение свойств сплава.</p> <p>Также важно проводить комплексное исследование, найти область применения, где сплавы имеют преимущества перед другими материалами.</p>	<p>Появление новых материалов, обладающих улучшенными свойствами, приводит к уменьшению интереса к сплаву TiCrV.</p> <p>В случае появления новых экологически чистых видов топлива, водородная энергетика может перестать развиваться, в результате чего практическая значимость проекта также уменьшается.</p>

На основе таблицы 5.2 можно сделать вывод, что, несмотря на наличие слабых сторон, и возможных угроз, высокая конкурентоспособность проекта может не только сохраниться, но и повыситься благодаря низкой стоимости, улучшенным свойствам продукции.

5.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для успешной коммерциализации проекта всегда полезно оценивать степень его готовности. Оценка готовности проекта к коммерциализации проводится путем выявления степени проработанности научного проекта и уровня имеющихся знаний у разработчика.

Таблица 5.3 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	3	3
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	3	3
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	2

5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	2
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	2
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	39	36

По итогам баллов степени готовности проекта к коммерциализации можно сделать вывод, что перспективность проекта средняя. Существенным недостатком проекта является непроработанность в стратегии внедрения продуктов на рынки. Кроме того, уровень имеющихся знаний у разработчика по отношению к коммерциализации проекта является средним. Поэтому для успешного внедрения продуктов на рынки необходимо привлечение в коллектив проекта специалистов.

5.6 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Важным моментом при коммерциализации любой разработки является правильный выбор метода выполнения. С нашей точки зрения наиболее подходящим методом для коммерциализации нашего научно-технического исследования является инжиниринг. Данный выбор обусловлен тем, что актуальность проекта высока и нетрудно найти заинтересованных в нем клиентов. Однако для практического применения синтезированного материала необходимо провести различные научные исследования его свойств, которые требуют времени и значительных финансовых вложений. Инжиниринг дает нашему проекту возможность получить инвестиции для его развития.

5.7 Инициация проекта

Инициация проекта включает в себя процессы, которые выполняются для определения проекта. В первую очередь, при инициации проекта необходимо определить его заинтересованные стороны. Затем надо представить цели проекта, критерии достижения целей, а также требования к результатам проекта. Кроме того, проект определяется организационной структурой, т.е. участники проекта и их роли в нем.

Таблица 5.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Кафедра ОФ, ТПУ	Получить достоверные результаты для публикации в различных научных журналах
Автопроизводители	Получить материал-накопитель водорода, обладающий высокой сорбционной и обратимой емкостью, высокой циклической стабильностью, широким диапазоном рабочей температуры и давления.

Таблица 5.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Исследование изменения структурно-фазового состояния соединений на основе Ti-Cr-V при гидридном диспергировании.
Ожидаемые результаты проекта	Структурно-фазовые превращения в соединении TiCrV в процессе гидридного диспергирования
Критерии приемки результатов проекта	Структурно-фазовый анализ (XRD), сканирующая электронная микроскопия
Требования к результату проекта	Требование
	Выявить особенности изменения структурно-фазового состояния в процессе гидрирования

5.8 Разработка графика проведения научного исследования

При планировании проекта рекомендуется построить календарный график, в котором указываются виды работ, их исполнители и протяженность. В таблице 5.7 приведен план-календарный график проведения научного проекта.

Таблица 5.7 – Календарный план-график проведения работ по теме.

Этапы	Вид работ	Исполнители	Т _к , дн.	Продолжительность выполнения работ											
				Декабрь			Февраль			Март			Апрель		
1	Составление технического задания	Руководитель	5												
2	Поиск и анализ литератур по теме	Инженер	15												
3	Выбор методов исследования	Руководитель	5												
4	Получение сплава	Руководитель, Инженер	15												
5	Исследование взаимодействия с плава водородом	Руководитель, Инженер	30												

Где Ц – стоимость приобретения оборудования, N – количество дней использования оборудования при выполнении проекта.

Таблица 5.9 – Амортизация оборудования

Наименование оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Длительность использования, дн.	Амортизация, руб.
Установка «КВО»	10000	3	16400
Дифрактометр Shimazu 7000S	8000	6	21900
Сканирующий электронный микроскоп Quanta 200 3D	30000	2	32900
Автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller	4500	1	2470
Персональный компьютер	40	120	4800
Итого			78470

Заработная плата работников

Заработная плата равна сумме основной ($Z_{\text{осн}}$) и дополнительной ($Z_{\text{доп}}$) заработной платы:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (5.3)$$

Основная заработная плата работников определяется с помощью формулой:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (5.4)$$

где $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата (руб.), $T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ (раб. дн.). $Z_{\text{дн}}$ может быть определена с помощью формулы:

$$Z_{\text{дн}} = Z_{\text{м}} / 24,83, \quad (5.5)$$

учитывающей, что в году 298 рабочих дней и, следовательно, в месяце в среднем 24,83 рабочих дня (при шестидневной рабочей неделе).

Таблица 5.10 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	96	131
Количество не рабочих дней		
-выходные дни	17	17
-праздничные дни	2	2
Потери рабочего времени		
- отпуск	13	13
-невыходы по болезни	-	2
Действительный годовой фонд рабочего времени	64	97

Месячный должностной оклад работника определяется по формуле:

$$З_м = З_б \cdot (k_{пр} + k_д) \cdot k_p, (5.6)$$

где $З_б$ – базовой оклад (руб.), $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, $k_д$ – коэффициент доплат и надбавок, k_p – районный коэффициент (для Томска равен 1,3).

Дополнительная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{доп} = k_{доп} \cdot З_{осн}, (5.7)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (при расчете принимается равным 0,12).

Результаты расчетов основной и дополнительной заработной платы приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Расчёт заработной платы

Исполнители	$З_б$, руб.	$k_{пр}$	$k_д$	k_p	$З_м$, руб.	$З_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн	$З_{осн}$, руб.	$З_{доп}$, руб.
Руководитель	33664	0	0	1,3	43763	1800	65	11700 0	14040
Инженер	6700	0	0	1,3	8710	358	90	32220	3866

Итого	167126
--------------	---------------

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (5.8)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.), который равняется 0,302.

Таким образом, сумма отчислений на социальные нужды составляют:

$$C_{\text{внеб}} = 0,302 \cdot 167126 = 50472 \text{ руб.}$$

Расчет электроэнергии

Расход электроэнергии для установки «КВО» мощности 10 кВт/ч., при общей длительности использования 10 ч.:

$$E_1 = 10 \cdot 10 = 100 \text{ кВт.}$$

Расход электроэнергии для сканирующего электронного микроскопа «Quanta 200 3D» мощности 3 кВт/ч., общая длительность использования при исследовании 6 ч.:

$$E_2 = 6 \cdot 3 = 18 \text{ кВт.}$$

Расход электроэнергии для дифрактометра «Shimazu XRD 7000S» мощности 2 кВт/ч., при общей длительности использования 24ч.:

$$E_3 = 24 \cdot 2 = 48 \text{ кВт.}$$

Расход электроэнергии для персонального компьютера мощностью 0,15 кВт/ч., общая длительность использования составляет 900 ч.:

$$E_4 = 900 \cdot 0,15 = 135 \text{ кВт.}$$

С учетом того, что тариф на электроэнергию составляет 5,8 руб. за 1кВт/ч, стоимость электроэнергии составляет:

$$C_{\text{эл}} = 5,8 \cdot (100 + 18 + 48 + 135) = 1750 \text{ руб.}$$

На основе вычисленных расходов на все перечисленные статьи можно составить бюджет научного проекта.

Таблица 5.12 – Бюджет научного исследования

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты	6250
Амортизация оборудования	78470
Основная заработная плата	149220
Дополнительная заработная плата	17906
Отчисления на социальные нужды	50472
Расходы на электроэнергию	1750
Итого, руб.	304068

5.10 Определение ресурсоэффективности проекта

При оценке эффективности проекта вычисляются интегральные показатели финансовой эффективности и ресурсоэффективности. Первый показатель определяется на основе бюджета затрат вариантов исполнения проекта и вычисляется по формуле:

$$I_{\phi} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (5.9)$$

где I_{ϕ} – интегральный финансовый показатель разработки, Φ_{pi} – стоимость i -ого варианта исполнения, Φ_{\max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги). В качестве аналога выступает интерметаллическое соединение LaNi_5 . При расчете допустим, что разница в стоимости возникает из-за цены исходных материалов. На рынке цена металлического порошка лантана составляет 32000 руб/кг, а для никеля – 6000 руб/кг. Таким образом, для того, чтобы получить 1 кг порошка TiCrV исходные порошки стоят 11900 руб., а для получения 1 кг порошка LaNi_5 стоимость исходных порошков составляет 14320 руб. Причем, максимальное количество водорода, которое может поглощать 1 кг TiCrV , в 2 – 3 раза больше, чем 1 кг LaNi_5 , в зависимости от условия проведения эксперимента.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности проводится на основе сравнительной оценке характеристик текущего проекта и аналога.

Таблица 5.13 – Сравнительная оценка характеристик проекта и аналога

Критерий	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,2	4	3
2. Удобство в эксплуатации(соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	5
3. Безопасность	0,2	4	4
4. Энергосбережение	0,2	5	5
5. Надежность	0,1	5	5
6. Материалоемкость	0,15	5	3
Итого	1	28	23

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m = \sum_{i=1}^n a_i b_i \quad (5.10)$$

где n – число параметров сравнения, a_i – весовой коэффициент i -ого параметра, b_i – бальная оценка i -ого параметра.

Интегральный показатель ресурсоэффективности:

$$I_m = 4 \cdot 0,2 + 0,15 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 5 + 0,1 \cdot 5 + 0,15 \cdot 3 = 4,6$$

Интегральный показатель эффективности разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}} = \frac{I_m}{I_\phi} \quad (5.11)$$

Сравнительная эффективность текущего проекта по сравнению с аналогом вы

числяется с помощью формулы:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I'_{финр}}{I^a_{финр}}, \quad (5.12)$$

Результаты расчетов эффективности проекта приведены в таблице 5.14
Таблица 5.14 – Сравнительная эффективность проекта с аналогом

Показатели	Аналог	Разработка
Интегральный финансовый показатель	1	0,68
Интегральный показатель ресурсоэффективности	4,1	4,6
Интегральный показатель эффективности	4,1	6,76
Сравнительная эффективность проекта и аналога	1,65	

Выводы по главе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

1. В ходе выполнения раздела «Финансовый менеджмент» был выполнен анализ конкурентоспособности. В ходе проведения данного анализа было выявлено, что TiCrV имеет преимущество над аналогами, в связи с чем это сплав может вызывать большой интерес потенциальных потребителей.

2. Проведён SWOT-анализ проекта, в ходе которого были выявлены потенциальные внутренние и внешние сильные и слабые стороны, возможности и угрозы. Из анализа выяснили, что потенциальных сильных сторон у проекта больше, чем слабостей, что свидетельствует об перспективности разработок проекта.

3. Также установлено, что в календарных днях длительность работ для руководителя составляет 64 дней, а для инженера – 97 дней. На основе временных показателей по каждой из произведенных работ был построен календарный план-график.

После формирования бюджета затрат на проектирование суммарные капиталовложения составили 304068 рублей.

4. Оценка ресурсоэффективности проекта, проведенная по интегральному показателю, дала довольно высокий результат (4,6 по 5-балльной шкале), что говорит об эффективности реализации технического проекта.

Заключение

Для решения основных проблем водородной энергетики актуальным методом безопасного и компактного хранения и транспортировки водорода в качестве топлива является металлогидридный способ. Перспективными материалами-накопителями водорода являются интерметаллические соединения типа AB_2 со структурой фаз Лавеса, в частности, $TiCrV$ благодаря относительно высокой сорбционной емкости и способности взаимодействовать с водородом в необходимом диапазоне температур и давлений. Сорбционные характеристики при взаимодействии с водородом во многом зависят от метода синтеза интерметаллических соединений, в том числе от структурного типа фаз Лавеса полученного сплава.

Получение интерметаллического соединения $TiCrV$ осуществлено методами плавления в плазме аномального тлеющего разряда и электронно-лучевой плавки. В ходе работы проведены исследования морфологии, элементный и рентгеноструктурный анализ порошков и полученных сплавов.

При плавлении в плазме аномального тлеющего разряда получен структурный тип ОЦК с параметрами ячейки $a=0,3066$ нм. Элементный анализ показал, что синтезированный сплав является достаточно однородным и соответствует стехиометрическому составу $TiCrV$.

При гидридного диспергирования получен порошок сплава на основе $Ti-Cr-V$. Параметр кристаллической решетки соединения $TiCrV$ составил $a=0,3049$ нм. Результаты РСА показали, что помимо основной фазы $TiCrV$ с объемноцентрированной кубической кристаллической решеткой в порошке содержится фаза α титана с гексагональной плотноупакованной решеткой.

После того как металл проходит активационную обработку, начинается

измерение характеристик сорбции и десорбции водорода. В процессе циклирования при увеличении количества циклов адсорбционная емкость сплава значительно уменьшается. Результаты РСА показали, что водорода и соединения TiCrV образуют стабильную гидридную фазу. Таким образом, существенное падение сорбционной емкости в значительной степени объясняется формированием стабильной фазой гидрида.

Список литературы

- [1] Elam CC, Padro CEG, Sandrock G, Luzzi A, Lindblad P, Hagen EF. Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies // International Journal of Hydrogen Energy. – 2003. – Vol. 28. – P. 601–7.
- [2] Fujii H, Orimo S. Hydrogen storage properties in nano-structured magnesium- and carbon-related materials // Physica B: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 328. – P. 77.
- [3] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 353.
- [4] Züttel A. Hydrogen storage methods // Naturwissenschaften. – 2004. – Vol. 91. – P. 157–72.
- [5] Yang HW, Lee WS, Yang YY, Wan CC, Cheng TW, Liang KH. Hydrogen desorption properties and electrode performances of Ti–Zr–Ni–V–Mn alloy // Journal of Materials Research. – 1995. – Vol. 10. – P. 1680.
- [6] Yah DH, Sandrock G, Suda S. Zr–Ti–V–Ni alloys with dendrite-free structure // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 223. – P. 32.
- [7] Song D, Gao X, Zhang Y, Yan J, Shen P. Zr–Ti–V–Ni alloys with dendrite-free structure // Journal of Alloys and Compounds. – 1994. – Vol. 206. – P. 43.
- [8] Okada M, Kuriwa T, Tamura T, Kamegawa A, Takamura H. Crystal structure and protium absorption properties of La-rich $\text{La}(\text{Ni}, \text{M})_x$ ($x = 3\text{--}4.7$) ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Si}$) melt-spun ribbons // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293–295. – P. 130–4.
- [9] Jurczyk M, Nowak M, Jankowska E. Nanocrystalline $\text{LaNi}_{4-x}\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{Co}_x$ electrode materials prepared by mechanical alloying ($0 \leq x \leq 1.0$) // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 340. – P. 281–5.
- [10] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, Skai T, Miyamura H, Kuriyama N. et al. Metal hydride electrodes based on solid solution type alloy TiV_3Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$) // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 226. – P. 203–7.
- [11] Iba H, Akiba E. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn

alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 21–4.

[12] Nakamura Y, Akiba E. Hydriding properties and crystal structure of NaCl-type mono-hydrides formed from Ti–V–Mn BCC solid solutions // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 345. – P. 175–82.

[13] Nakamura Y, Oikawa K, Kamiyama T, Akiba E. Crystal structure of two hydrides formed from a Ti–V–Mn BCC solid solution alloy studied by time-of-flight neutron powder diffraction—a NaCl structure and a CaF₂ structure // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 316. – P. 284–9.

[14] Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, Isomura A, Sakai T. Heat-treatment effects of V-based solid solution alloy with TiNi-based network structure on hydrogen storage and electrode properties // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 243. – P. 133–8.

[15] Guoa R, Chena LX, Leia YQ, Lia SQ, Zeng YW, Wang QD. Phase structures and electrochemical behaviors of V_{2.1}TiNi_{0.5}Hf_{0.05}Cr_x (x=0–0.152) hydrogen storage alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 358. – P. 223–7.

[16] Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 353–358.

[17] Yang J., Sudik A. et al. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery // Chemical Society Reviews. – 2010. – Is. 2. – P. 656–675.

[18] Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 34–48.

[19] Ажажа В.М., Тихоновский М.А. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 1. – С. 145–152.

[20] Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995. – 384 с.

[21] Карпов Д.А., Литуновский В.Н. Водородная энергетика: Хранение

водорода в связанном состоянии. СПб. АО “НИИЭФА”, 2016. – 94 с.

[22]Тарасов Б. П. Металлогидридные системы хранения водорода. Металлогидридные системы хранения водорода // Четвертая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» Санкт-Петербург, 26–28 ноября 2007.

[23]Yadav T. P., Shahi R. R., Srivastava O. N. Synthesis, characterization and hydrogen storage behaviour of AB_2 ($ZrFe_2$, $Zr(Fe_{0.75}V_{0.25})_2$, $Zr(Fe_{0.5}V_{0.5})_2$ type materials // International journal of hydrogen energy. – 2012. – Vol. 37. – № 4. – P. 3689-3696.

[24]Giang G., Huot J., Scultz R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed $LaNi_5$ -based materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – Vol. 320 (1) – P. 133-139.

[25]Huot J., Liang G. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293-295. P. 495-500.

[26]Schwarz R. B. Hydrogen storage in magnesium-based alloys // MRS Bulletin. – 1999. – Vol. 24 (11). – P. 40-44.

[27]Mushnikov N.V., Ermakov A.E. et al. Kinetics of interaction of Mg-based mechanically activated alloys with hydrogen // The Physics of Metals and Metallography. – 2006. – Vol. 102 (4). – P. 421-431.

[28]Kalisvaart W. P., Harrower C.T., Haagsma J. et al. Hydrogen storage in binary and ternary Mg-based alloys: A comprehensive experimental study // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35 (5). – P. 2091-2103.

[29]Zhang B., Lv Y. et al. Effects of microstructure on the hydrogen storage properties of the melt-spun $Mg-5Ni-3La$ (at. %) alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 702. – P. 126-131.

[30]Shang C.X, Bououdina M. et al. Mechanical alloying and electronic simulations of $(MgH_2 + M)$ systems ($M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu$ and Nb) // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 29 (1). – p. 73-80.

[31]Gennari F.C., Esquivel M.R. Structural characterization and hydrogen

sorption properties of nanocrystalline Mg_2Ni // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 459 (1-2). – P. 425-432.

[32]Agarwal S., Jain A., Jangir M. et al. Effect of ZrCrCo alloy on hydrogen storage properties of Mg // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 645. – P. S518-S523.

[33]Joubert J. M., Latroche M. et al. Hydrogen cycling induced degradation in LaNi_5 -type materials // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 330-332. – P. 208-214.

[34]Demircan A., Demiralp M. et al. Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ reactors // International Journal of Hydrogen Energy. – 2005. – Vol. 30 (13-14). – P. 1437-1446.

[35]Lu D., Li W. et al. Uniform nanocrystalline AB_5 -type hydrogen storage alloy: preparation and properties as negative materials of Ni/MH battery // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – Vol. 31 (6). – P. 678-662.

[36]Zhang Y., Li J. et al. Hydrogen absorption properties of a non- stoichiometric Zr-based Laves alloy against gaseous impurities // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42 (15). – P. 10109-10116.

[37]Zhang M., Hu H. et al. Hydrogenation properties of Pd-coated Zr-based Laves phase compounds // Vacuum. – 2014. – Vol. 109. – P. 191-196.

[38]Bereznitsky M., Mogilyanski D., Jacob I. Destabilizing effect of Al substitution on hydrogen absorption in $\text{Zr}(\text{Al}_x\text{V}_{1-x})_2$ // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 542. – P. 2013-217.

[39]Wu T., Xue X. et al. Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of ZrV_2 Laves phase compounds // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41 (24). – P. 10391-10404.

[40]Zhang Y., Li J. et al. Hydrogenation thermokinetics and activation behavior of non-stoichiometric Zr-based Laves alloys with enhanced hydrogen storage capacity Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 694. – P. 300-308.

[41]Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB_2 laves-phase pseudobinary compounds // Journal of the Less

Common Metals. – 1977. – Vol. 53 (1). – P. 117-131.

[42]Jiang L., Tu Y. et al. Microstructures and hydrogen storage properties of $\text{ZrFe}_{2.05-x}\text{V}_x$ ($x = 0.05 - 0.20$) alloys with high dissociation pressures for hybrid hydrogen storage vessel application // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 627. – P. 161-165.

[43]Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Новые сплавы-накопители водорода на основе ZrFe_2 с высоким давлением диссоциации гидридов. // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 5. – С. 13-20.

[44]Reilly J.J., Wiswall Jr R.H. Formation and properties of iron titanium hydride // Inorganic Chemistry. – 1974. – Vol. 13, № 1. – P. 218-222.

[45]Sandrock G.D., Goodell P.D. Surface poisoning of LaNi_5 , FeTi and $(\text{Fe,Mn})\text{Ti}$ by O_2 , CO and H_2O // Journal of the Less Common Metals. – 1980. – Vol. 73 (1). – P. 161-168.

[46]Schober T. On the activation of iron-titanium for hydrogen storage // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 89. – P. 63-70.

[47]Nagai H., Kitagaki K., Shoji K. Hydrogen storage characteristics of FeTi containing zirconium // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1988. – Vol. 29, № 6. – P. 494-501.

[48]Guéguen A., Latroche M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds $\text{TiFe}_{0.9}\text{V}_x$ and $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{V}_x$ ($x = 0, 0.05$ and 0.1) // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 5562-5566.

[49] Hotta H., Abe M. et al. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 439. – P. 221-226.

[50]. Abe M., Kuji T. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 446-447. – P. 200-203.

[51]Задорожный М.Ю., Калошкин С.Д. и др. Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и механическое легирование его третьим компонентом // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 9. – С. 30-35.

[52] Au M., Pourarian F. et al. TiMn₂-based alloys as high hydrogen storage materials // Materials Science and Engineering: B. – 1995. – Vol. 33 (2-3). – P. 53-57.

[53] Schülke M., Kiss G. et al. Complex surface analytical investigations on hydrogen absorption and desorption processes of a TiMn₂-based alloy // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 393 (8). – P. 1843-1856.

[54] Huang T., Wu Z., Sun G. Microstructure and hydrogen storage characteristics of TiMn_{2-x}V_x alloys // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15 (4). – P. 593-598.

[55] Kim J.H., Han K.S. et al. Effect of heat treatment on microstructure and hydrogen storage properties of mass-produced Ti_{0.85}Zr_{0.13}(Fe_x-V)_{0.56}Mn_{1.47}Ni_{0.05} alloy // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38 (14). – P. 6215-6220.

[56] Bloch J, Mintz МН. Кинетика и механизмы образования гидридов металлов - обзор // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 253–254. – P. 529–41.

[57] Uno M, Takahashi K, Maruyama T, Muta H, Yamanaka S. Hydrogen solubility of BCC titanium alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 366. – P. 213–6.

[58] Kabutomori T, Takeda H, Wakisaka Y, Ohnishi K. Водопоглощающие свойства TiCrA (A=V, Mo или другого переходного металла) В.С.С. // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 231. – P. 528–32.

[59] Егоров Л.В. Электрические печи / Л.В. Егоров, А.Ф. Моржин - М.: Металлургия, 1975. - 352 с.

[60] Линчевский Б.В. Вакуумная металлургия стали и сплавов / Б.В. Линчевский - М.: Металлургия, 1970. - 258 с.

[61] Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г. и др. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий // Сварочное производство. – 2000. – №. 2. – С. 34-38.

[62] Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов // Учеб.-метод. пособие. – Новосибирск: НГУ, 2009. – 54 с.

[63] Kudiiarov VN, Syrtanov MS, Bordulev YS, Babikhina MN, Lider AM, Gubin VE, et al. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 15283e9.